T 4472
402

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

(6)
Astra
11 IUL 2005
11 IUL 2011

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

2022

SERIA A
VOLUMUL X

1

IANUARIE 1973
RFCABV 10(1) 1 — 40 (1973)

19004

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI – 46 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Prof. *Sfichi Romulus*, Suceava

1. Efectul pelicular 1

Conf. *Szantó Arcadie*, Cluj

2. Aspecte de metodică ale predării cîmpurilor fizice în liceu 9

Lector *G. Kumbellian*, Constanța

3. Momente de inerție masice și geometrice-aspecte ale aceleiași legități 18

I. Jitaru și *C. Gruber*, I. P. București

4. Fosfați și arseniați condensați 20

N. Voiculescu, Iași

5. Scrierea formulelor Lewis 32

Conf. dr. *Dinu Zăvoianu*, București

6. Recenzie: „Tratat de chimie anorganică", de prof. dr. docent *D-tru Negoiu* . . . .

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof. **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoiescu**, prof. **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

Seria A

Anul X, Nr. 1 ianuarie 1973

EFECTUL PELICULUR

Prof. *SFICHI ROMULUS*, Suceava

1. Prezentarea calitativă a efectului pelicular

După cum se cunoaşte, rezistenţa unui element de circuit străbătut de curent continuu (rezistenţa ohmică) se determină cu ajutorul relaţiei :

$$R_0 = \rho \frac{l}{s} = \frac{l}{\gamma \cdot s} \tag{1}$$

Aceeaşi rezistenţă poate fi determinată cunoscînd curentul şi puterea absorbită de acest element de circuit :

$$R_0 = \frac{P}{I^2} \tag{2}$$

Experienţa dovedeşte că acelaşi element de circuit, parcurs de un curent alternativ a cărui valoare eficace este egală cu valoarea curentului continuu, absoarbe o putere electrică mai mare decît în cazul curentului continuu, ceea ce înseamnă că rezistenţa R_a, a elementului de circuit în curent alternativ este mai mare decît rezistenţa lui în curentul continuu :

$$R_a > R_0 \tag{3}$$

Spre deosebire de rezistenţa în curent continuu denumită rezistenţă ohmică, rezistenţa în curent alternativ este denumită *rezistenţă activă*. Creşterea rezistenţei elementului de circuit se explică prin faptul că în curent alternativ apare o repartiţie neuniformă a densităţii curentului în secţiunea elementului parcurs de curent. Astfel, în timp ce la suprafaţa elementului densitatea curentului creşte, în centru densitatea scade. Pentru frecvenţe mari, acest fenomen se manifestă atît de puternic, încît densitatea curentului, în cea mai mare parte a secţiunii elementului conductor, este egală în mod practic cu zero, iar curentul trece numai prin stratul de la suprafaţă, din care cauză acest fenomen a fost denumit *efect de suprafaţă*, *efect pelicular*, *skin — efect* (în lb. engleză skin = piele) sau efect de *refulare a curentului*.

Prin urmare curentul alternativ nestrăbătînd întreaga secţiune a elementului şi localizîndu-se într-o pătură (peliculă) superficială, secţiunea activă scade şi deci se măreşte rezistenţa elementului în comparaţie cu rezistenţa lui în curent continuu de aceeaşi intensitate. Într-adevăr cîmpul electric staţionar al elementelor conductoare, parcurse de curent continuu, este un cîmp electric Coulombian, adică produs de sarcini electrice invariabile în timp, ceea ce are drept consecinţă o distribuţie uniformă

a curentului în secțiunea elementului parcurs. Astfel încît rezistența ohmică este constantă în curent continuu constant ca valoare, indiferent dacă elementul este liniar sau neliniar.

Cîmpul electric al elementelor conducătoare parcurse de curent alternativ, deci variabil în timp, este un cîmp electric rotațional, care depinde conform legii inducției electromagnetice, de cîmpul magnetic variabil în timp, produs chiar de curentul variabil din elementul conductor. Cîmpul electric indus diferă de la o regiune a elementului conducător la alta, în funcție de poziția regiunii respective de element în cîmpul magnetic propriu al elementului străbătut de curentul alternativ. Ca urmare, intensitatea cîmpului electric și deci și densitatea curentului electric au o distribuție neuniformă în secțiunea elementelor conductoare parcurse de curent electric variabil, ceea ce explică fizic efectul pelicular. Experiența de laborator și practica dovedesc că intensitatea cîmpului electric indus, ca urmare a variației curentului electric din elementul conductor, crește odată cu viteza (frecvența f) de variație a curentului electric și cu permeabilitatea magnetică μ a elementului. Pe de altă parte, efectul acestui cîmp indus este mai accentuat atunci cînd secțiunea s a elementului străbătut de curent și conductivitatea lui, γ, sînt mai mari.

Practic însă, de exemplu în cazul conductoarelor cilindrice de cupru și aluminiu, care au un diametru mai mic de 1 cm, la frecvența industrială de 50 Hz, efectul pelicular este neglijabil, astfel încît cu o foarte bună aproximație $R_a \simeq R_0$.

În afară de creșterea rezistenței electrice a elementelor conductoare parcurse de curent electric variabil, efectul pelicular mai are și o altă consecință care constă în aceea că *inductivitatea elementelor conductoare în curent alternativ scade pe măsură ce efectul pelicular este mai pronunțat*, deoarece inductivitatea interioară scade odată cu cîmpul magnetic în regiunea de unde curentul a fost refulat, iar inductivitatea exterioară rămîne practic constantă.

Trebuie să facem de asemenea remarca că în fond efectul pelicular în corpurile conductoare cu conductivitate electrică finită, se datorește efectului *curenților turbionari* (*Faucault*) produși de fluxul magnetic variabil, care slăbesc fluxul magnetic din interiorul corpului conductor. Acest efect se numește, uneori, acțiune de demagnetizare prin curenți turbionari. În realitate și în acest caz avem de a face cu un fenomen de efect pelicular.

Explicarea fenomenului de efect pelicular se poate face și prin examinarea pătrunderii cîmpului electromagnetic în interiorul elementului conductor. Așa după cum se cunoaște pierderile de energie prin încălzirea corpului conductor trebuiesc considerate ca o absorbție în interiorul conductorului a energiei electromagnetice care pătrunde în corpul conductorului, prin suprafața acestuia, venind din mediul înconjurător. Unda electromagnetică variabilă se atenuează pe măsură ce pătrunde în adîncimea mediului conductor.

De aceea, este normal ca în cazul curentului alternativ și al fluxului variabil — amplitudinile densității de curent și intensitățile cîmpurilor magnetic și electric să aibă valorile maxime la suprafața corpurilor conductoare.

2. Problemele efectului pelicular și aspectul său cantitativ

Cantitativ, efectul pelicular se studiază *din punctul de vedere al pătrunderii cîmpului electromagnetic în conductoare* și anume referindu-ne la conductoarele cilindrice, în funcție de raportul $\frac{R}{\Delta}$, în care R este raza conductorului, iar Δ este adîncimea de pătrundere, ceea ce conduce la definirea factorului de creștere al rezistenței în curent alternativ:

$$k_a = \frac{R_a}{R_0} = \frac{R_a(\omega)}{R_a(0)} = k_a(\omega) \tag{4}$$

a cărui determinare reprezintă principalul obiectiv al cercetărilor din domeniul efectului pelicular.

În funcție de frecvența curentului alternativ, care poate fi nulă (curent continuu), joasă, înaltă și foarte înaltă, avem de aface cu *efectul pelicular nul* $\left(\Delta = \infty, \frac{R}{\Delta} = 0\right)$, *efectul pelicular slab* $\left(\Delta \gg R, \frac{R}{\Delta} \ll 1\right)$, *efectul pelicular mediu* $\left(\Delta \approx R, \frac{R}{\Delta} \approx 1\right)$ și *efectul pelicular net* (pronunțat — pentru care $\Delta \ll R$, iar $\frac{R}{\Delta} \gg 1$).

În cazul efectului pelicular slab, factorul de creștere al rezistenței în curent alternativ (pe scurt — *factorul în alternativ al conductorului*), este puțin diferit de unitate și mărimea lui se poate determina prin metoda iterației; în cazul efectului pelicular net, factorul în alternativ este mult supraunitar, iar determinarea mărimii lui se poate face cu metoda adîncimii de pătrundere; între aceste două situații extreme se poate folosi numai metoda exactă a integrării ecuațiilor cîmpului.

În cele ce urmează ne vom referi la aspectul cantitativ al efectului pelicular în cazul conductoarelor cilindrice de o largă utilizare în practică. Vom presupune astfel un conductor cilindric drept, infinit, de secțiune circulară, omogen și izotrop, cu permeabilitatea magnetică μ și conductivitatea γ, constante (fig. 1), parcurs de un curent electric variabil $i = F(t)$.

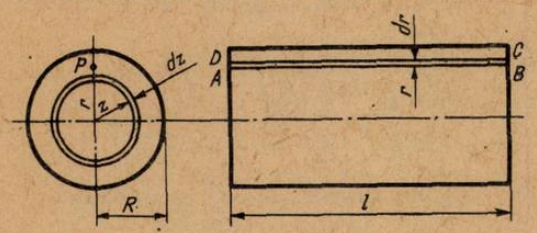


Fig. 1

Vom considera de asemenea mediul ambiant ca fiind omogen și izotrop și că asupra conductorului nu acționează nici un cîmp electromagnetic exterior.

Să admitem că δ este densitatea de curent într-un punct (fig. 1) situat la o distanță z de axa conductorului. Densitatea de curent este

funcție de z și este aceeași pentru toate punctele situate la aceeași distanță de axă, considerînd conductorul cilindric ca fiind format dintr-o infinitate de cilindri concentrici, cu pereți suficient de subțiri, pentru ca în cuprinsul fiecăruia repartiția curentului să poată fi considerată uniformă.

Vom considera un cilindru de grosime dz (*fig.* 1). Intensitatea curentului care străbate acest cilindru, neglijînd infinițiii mici de ordin superior, este :

$$dI_z = 2\pi \delta z \, dz \tag{5}$$

Cîmpul magnetic creat de acest curent într-un punct P situat la distanța r de axă ($r > z$) este :

$$dH = \frac{dI_z}{2\pi r} = \frac{\delta z dz}{r} \tag{6}$$

Cîmpul magnetic creat de toți curenții pentru care $z < r$, va fi :

$$H = \frac{1}{r} \int_0^r \delta z \, dz \tag{7}$$

Derivînd (7) în raport cu r, obținem :

$$\frac{dH}{dr} = \delta - \frac{1}{r^2} \int_0^r \delta z \, dz = \delta - \frac{H}{r}$$

ceea ce se poate scrie :

$$\frac{dH}{dr} + \frac{1}{r} H - \delta = 0 \tag{8}$$

Tensiunea electromotoare de-a lungul conturului închis ABCD, conform legii inducției electromagnetice, este :

$$dE = \mu \frac{dH}{dt} l \, dr = \frac{1}{\gamma} l \, d\delta$$

adică :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{\mu\gamma} \cdot \frac{d\delta}{dr} \tag{9}$$

Derivînd (8) în raport cu t, obținem :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial r \partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial H}{\partial t} - \frac{\partial \delta}{\partial t} = 0 \tag{10}$$

Derivînd apoi (9) în raport cu r, se obține :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial r \partial t} = \frac{1}{\mu\gamma} \cdot \frac{\partial^2 \delta}{\partial r^2} \tag{11}$$

Introducînd apoi (9) și (11) în (10), se obține :

$$\frac{1}{\mu\gamma} \cdot \frac{\partial^2 \delta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{\mu\gamma} \cdot \frac{\partial \delta}{\partial r} - \frac{\partial \delta}{\partial t} = 0 \tag{12}$$

Dacă introducem ipoteza curentului perfect sinusoidal, de pulsație $\omega = 2\pi f$, ecuația (12) devine o ecuație diferențială a amplitudinii complexe a densității de curent $\dot{\delta}_m$, de forma :

$$\frac{d^2\dot{\delta}_m}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\dot{\delta}_m}{dr} = j\omega\mu\gamma\,\dot{\delta}_m \tag{13}$$

în care s-a considerat $\delta = \dot{\delta}_m e^{j\omega t}$.

Prin introducerea unei variabile noi :

$$x = r\sqrt{-j\omega\mu\gamma}$$

ecuația (13) se aduce la o formă mai simplă :

$$\frac{d^2\dot{\delta}_m}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{d\dot{\delta}_m}{dx} + \dot{\delta}_m = 0 \tag{14}$$

După cum se observă ecuația (14) este un caz particular al ecuației lui Bessel, a cărei formă generală este :

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{dy}{dx} + \left(1 - \frac{n^2}{x^2}\right) y = 0$$

și a cărei soluție generală se poate scrie sub forma :

$$y = A\,\mathbf{J}_n\,(x) + B\,\mathbf{N}_n\,(x)$$

în care A și B sînt constante arbitrare, $\mathbf{J}_n(x)$ funcție Bessel de prima speță, de ordinul n, iar $\mathbf{N}_n\,(x)$, funcție Bessel de a doua speță, de ordinul n.

Ecuația (14) a densității de curent se poate obține din ecuația generală Bessel, prin particularizarea $n = 0$.

Prin urmare, integrala generală a ecuației (14) este :

$$\dot{\delta}_m = A_0\,\mathbf{J}_0\,(x) + B_0\,\mathbf{N}_0\,(x) \tag{15}$$

în care $\mathbf{J}_0\,(x)$ și $\mathbf{N}_0\,(x)$ sînt funcții Bessel de prima și respectiv de a doua speță, de ordinul zero.

Constantele A_0 și B_0 se determină din condițiile la limită $r = 0$ și $r = R$, adică $x = 0$ și $x = R\sqrt{-j\omega\mu\gamma}$.

Din studiul funcțiilor Bessel, rezultă că $\mathbf{J}_0\,(0) = 1$ și $\mathbf{N}_0\,(0) = \infty$. Deoarece practic vorbind $\dot{\delta}_m$ pe axa conductorului nu poate avea valoare infinită, rezultă astfel că :

$$\dot{\delta}_m = A_0\,\mathbf{J}_0\,(x) \tag{16}$$

$\mathbf{J}_0\,(x)$ poate fi reprezentată sub forma seriei :

$$\mathbf{J}_0\,(x) = 1 - \frac{x^2}{2^2} + \frac{x^4}{(2.4)^2} - \frac{x^6}{(2.4.6)^2} + \cdots\cdots)$$

ceea ce poate fi ușor verificat prin substituția respectivă în ecuația lui $\dot{\delta}_m$.

Constanta A_0 este egală cu amplitudinea complexă a densității de curent $\dot{\delta}_m$, pe axa conductorului.

Prin urmare:

$$\dot{\delta}_m = \dot{\delta}_{m0} \mathbf{J}_0 (x) \tag{17}$$

sau

$$\delta_m = \dot{\delta}_{m0} b_0 e^{j\beta_0} \tag{18}$$

în care prin b_0 și β_0 s-au notat modulul și respectiv argumentul numărului complex $\mathbf{J}_0 (x)$.

Se observă că b_0 crește odată cu creșterea lui $r \sqrt{\omega\mu\gamma} = r \sqrt{2\pi\mu\gamma f}$ amplitudinea densității de curent avînd valoarea minimă pe axa conductorului, iar raportul dintre amplitudinile curentului pe suprafața conductorului și pe axa acestuia va fi cu atît mai mare cu cît sînt mai mari f, γ, μ și R.

În ce privește unghiul β_0, el crește, de asemenea monoton, odată cu creșterea lui $r \sqrt{\omega\mu\gamma}$, iar atunci cînd $r \sqrt{\omega\mu\gamma}$ ajunge la valori mari, faza densității de curent, la o distanță oarecare de axă, poate fi direct opusă fazei densității de curent pe axă, iar la următoarea creștere a lui r poate coincide din nou cu faza densității de curent pe axă ș.a.m.d.

Concluziile de mai sus coincid așa dar cu datele experimentale enunțate în capitolul precedent, în care s-a analizat sub aspect calitativ efectul pelicular și anume că unda electromagnetică pătrunde prin suprafața conductorului în interiorul acestuia, venind din dielectricul care înconjoară conductorul.

Pe măsură ce unda pătrunde în interiorul conductorului, ea se atenuează treptat și amplitudinile intensității cîmpului electric, respectiv densitățile de curent, scad. În același timp, oscilațiile, pe măsură ce pătrund în interiorul conductorului, întîrzie tot mai mult ca fază, față de oscilațiile la suprafața conductorului.

Așa după cum se cunoaște, impedanța interioară a conductorului este dată de relația:

$$Z_{in} = R_a + jX_{in} = \frac{l}{u} \cdot \frac{\dot{E}_{m_e}}{\dot{H}_{m_e}} \tag{19}$$

în care prin $\dot{E}_{m_e}$ și $\dot{H}_{m_e}$ s-au notat amplitudinile complexe ale componentelor vectorilor cîmpului electric și respectiv cîmpului magnetic, tangente la suprafața conductorului, adică pentru $r = R$, iar l și u sînt lungimea și respectiv perimetrul secțiunii conductorului.

Revenim la ecuația (8)pe care derivînd-o în raport cu r, se obține:

$$\frac{d^2H}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dH}{dr} - \frac{H}{r^2} - \frac{d\delta}{dr} = 0 \tag{20}$$

Introducînd (9) în (20) se obține:

$$\frac{d^2H}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dH}{dr} - \frac{H}{r^2} - \mu\gamma\frac{dH}{dt} = 0 \tag{21}$$

Curentul alternativ ce parcurge conductorul fiind perfect sinusoidal, rezultă că $H = \dot{H}_m e^{j\omega t}$, astfel că ecuația (21) devine:

$$\frac{d^2\dot{H}_m}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d\dot{H}_m}{dr} - \frac{\dot{H}_m}{r^2} - j\omega\mu\gamma\dot{H}_m = 0 \tag{22}$$

Prin introducerea unei variabile noi $x = r\sqrt{-j\omega\mu\gamma}$ ecuația, (22) capătă o formă particulară a ecuației lui Bessel:

$$\frac{d^2\dot{H}_m}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{d\dot{H}_m}{dx} + \left(1 - \frac{1}{x^2}\right)\dot{H}_m = 0 \tag{23}$$

a cărei soluție este:

$$\dot{H}_m = \frac{\dot{\delta}_{m_0}}{\sqrt{-j\omega\mu\gamma}} J_1(x) = \frac{\dot{\delta}_{m_0}}{\sqrt{-j\omega\mu\gamma}} \cdot b_1 \cdot e^{j\beta_1} \tag{24}$$

în care $J_1(x)$ este o funcție Bessel de prima speță de ordinul întîi și în același timp un număr complex de modul b_1 și argument β_1.

Luînd în considerare că $\dot{\delta}_m = \gamma \dot{E}_m$ și înlocuind (17) și (24) în (19), se obține:

$$R_a + jX_{in} = \frac{l}{2\pi R}\sqrt{-j\omega\mu\gamma}\,\frac{J_0(R\sqrt{-j\omega\mu\gamma})}{J_1(R\sqrt{-j\omega\mu\gamma})} \tag{25}$$

Rezistența electrică opusă de același conductor în curent continuu este:

$$R_0 = \frac{l}{\gamma\pi R^2}$$

Pentru determinarea factorului în curent alternativ vom face deocamdată raportul:

$$\frac{Z_{in}}{R_0} = \frac{R_a}{R_0} + j\frac{X_{in}}{R_0} = \frac{R\sqrt{-j\omega\mu\gamma}}{2}\,\frac{J_0(R\sqrt{-j\omega\mu\gamma})}{J_1(R\sqrt{-j\omega\mu\gamma})} \tag{26}$$

Deoarece $\sqrt{-j} = e^{-j\frac{\pi}{4}}$, relația (26) capătă forma:

$$\frac{Z_{in}}{R_0} = \frac{R\sqrt{\omega\mu\gamma}}{2} \cdot \frac{b_{0e}}{b_{1e}} \cdot e^{j\left(\beta_{0e} - \beta_{1e} - \frac{\pi}{4}\right)} = \frac{R\sqrt{\omega\mu\gamma}}{2} \cdot \frac{b_{0e}}{b_{1e}} e^{j\varphi} \tag{27}$$

în care: $\varphi = \beta_{0e} - \beta_{1e} - \frac{\pi}{4}$, este unghiul cu care este defazat în urmă vectorul cîmp magnetic față de vectorul cîmp electric, la suprafața conductorului.

De asemenea b_{0e} și b_{1e} sînt valorile modulelor b_0 și b_1, iar β_{0e} și β_{1e} sînt argumentele β_0 și β_1 ale mărimilor complexe $J_0(x)$ și $J_1(x)$, pentru $r = R$, adică la suprafața conductorului ($x = R\sqrt{-j\omega\mu\gamma}$).

Deci:

$$\frac{Z_{in}}{R_0} = \frac{R_a}{R_0} + j\frac{X_{in}}{R_0} = \frac{R\sqrt{\omega\mu\gamma}}{2} \cdot \frac{b_{0e}}{b_{1e}} (\cos\varphi + j\sin\varphi)$$

din care factorul în alternativ al conductorului este:

$$k_a(\omega) = \frac{R_a}{R_0} = \frac{R\sqrt{\omega\mu\gamma}}{2} \cdot \frac{b_{0e}}{b_{1e}} \cos\varphi \tag{28}$$

De asemenea :

$$\frac{X_{in}}{R_0} = \frac{R\sqrt{\omega\mu\gamma}}{2} \cdot \frac{b_{0e}}{b_{1e}} \sin \varphi \tag{29}$$

Studiind variaţia factorului în curent alternativ funcţie de variaţia $R\sqrt{\omega\mu\gamma}$, se ajunge la concluzia că atunci cînd acest parametru creşte, şi anume cînd $R\sqrt{\omega\mu\gamma} \geqslant 85$, raportul $\frac{b_{0e}}{b_{1e}}$ tinde către unitate şi diferenţa $\beta_{0e} - \beta_{1e}$ tinde către $\frac{\pi}{2}$, astfel că unghiul φ tinde către $\frac{\pi}{4}$. De aceea pentru valori mari ale parametrului în cauză putem scrie :

$$\frac{Z_{in}}{R_0} \approx \frac{R\sqrt{\omega\mu\gamma}}{2} e^{j\frac{\pi}{4}},$$

din care :

$$k_a(\omega) = \frac{R_a}{R_0} \approx \frac{X_{in}}{R_0} \approx \frac{R}{2}\sqrt{\frac{\omega\mu\gamma}{2}} \tag{30}$$

În situaţia în care $R\sqrt{\omega\mu\gamma} \geqslant 85$, calculul rezistenţei electrice active a conductorului cilindric, se face prin înlocuirea sa cu un conductor tubular, echivalent, de aceeaşi rază exterioară şi cu o distribuţie uniformă a curentului în secţiune.

Pentru determinarea grosimii Δ a peretelui conductorului tubular echivalent, numită *adîncime de pătrundere a curentului*, scriem :

$$\frac{l}{2\pi R\Delta\gamma} = R_a = k_a(\omega) R_0 = \frac{l}{\pi R^2\gamma} \cdot \frac{R}{2}\sqrt{\frac{\omega\mu\gamma}{2}}$$

din care :

$$\Delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu\gamma}} \tag{31}$$

sau :

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f\mu\gamma}} \tag{32}$$

3. Implicaţii şi utilizări ale efectului pelicular în tehnică

Efectul pelicular determină pierderi de putere suplimentare în maşinile şi aparatele electrice de curent alternativ. În scopul reducerii acestor pierderi, conductoarele (la frecvenţe mari) nu se confecţionează masive, ci divizate şi înmănunchiate în fire subţiri (liţe).

Deoarece undele electromagnetice se atenuează repede în conductoare, efectul pelicular este utilizat la ecranele electromagnetice, care reprezintă învelişuri conductoare cu grosime suficientă pentru ca perturbaţiile electromgnetice să nu pătrundă în interiorul lor, în care se află elementele circuitelor electrice protejate.

Efectul pelicular, ca de altfel şi efectul de vecinătate, este utilizat pe o scară din ce în ce mai mare în instalaţiile moderne de tratare termică prin călire superficială cu curenţi de înaltă frecvenţă, a pieselor metalice.

BIBLIOGRAFIE

1. *N. N. Mansurov* şi *V. S. Popov*. Electrotehnica teoretică (trad. din lb. rusă) Editura energetică de stat 1953 —

2. *A. Milea*. Electrotehnica pentru radiotehnicieni. Editura tehnică, Bucureşti, 1967.

3. *S. E. Friş.* ✳ *A. V. Timoreva*. Curs de fizică generală. Vol. 2 (trad. din lb. rusă). Ediţia a treia. Editura tehnică, Bucureşti, 1964.

4. *M. Preda* ✳ *V. Hartopan*. Electrotehnică şi măsuri electrice. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967.

5. *P. Sonea, Al. Fransua, A. Nicolaide şi C. Saal*. Electrotehnică, maşini şi instalaţii electrice. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.

6. *A. Angot*. Complemente de matematici (trad. din lb. franceză). Editura tehnică. Bucureşti, 1966.

ASPECTE DE METODICĂ A PREDĂRII CIMPURILOR FIZICE IN LICEU

Conf. *SZÁNTÓ ARCADIE*,
I.C.P.P.D. Filiala Cluj

Materia se prezintă sub două forme structurale : substanţa şi cîmpul. În noţiunea de cîmp se generalizează trăsăturile comune esenţiale ale diferitelor cîmpuri fizice : gravitaţional, electromagnetic, electrono-pozitronic, mezonic etc. Spaţiul pe care în mod obişnuit îl numim „vid" nu este lipsit de materie, el se caracterizează prin aşa-numitele „cîmpuri minimale" a căror existenţă a fost dovedită prin unele fenomene descoperite în spectrele atomice.

Oricărui cîmp i se asociază un anumit tip de particule : fotoni, electroni, mezoni, nucleoni etc. Antiparticulele sînt de asemenea asociate cîmpurilor.

Din punct de vedere structural, cîmpul constituie starea continuă a materiei, iar substanţa forma discontinuă a ei. Caracterul continuu al cîmpului şi discontinuu al substanţei nu este însă absolut. După cum se arată în mecanica ondulatorie, oricărei particule de substanţă i se asociază o undă de lungime bine determinată λ, dată de relaţia :

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} \qquad (1)$$

unde — h constanta lui Planck şi mv impulsul particulei. Pe de altă parte, undele posedă proprietăţi corpusculare, de discontinuitate. Astfel, cîmpul şi substanţa sînt două stări ale materiei, constituind o unitate dialectică pe baza primatului cîmpului — idee exprimată în teoriile actuale ale cîmpului universal. În legătură cu cîmpurile fizice, se pun două probleme metodologice principale : 1. Definirea mărimilor şi stabilirea relaţiilor(legilor) cu care se descriu cîmpurile. 2. Elaborarea teoriei cîmpurilor.

Astfel, prima problemă se îndreaptă mai ales spre descrierea cîmpurilor, iar cea de a doua spre explicarea structurii şi proprietăţilor acestora.

Cursul şcolar de fizică cuprinde mai multe elemente de descriere şi numai într-o mai mică măsură cunoştinţe privitoare la structura şi explicarea (teoria) cîmpurilor. Astfel, elevii îşi însuşesc cunoştinţe privind noţiunile, mărimile, relaţiile, legile caracteristice fenomenelor legate de cîmpurile gravitaţional, electrostatic, magnetic şi electromagnetic. Cîmpul nuclear, descrierea lui, se studiază într-un volum mai restrîns.

Noţiunea de cîmp este mai greu accesibilă elevilor decît noţiunea de substanţă. Aceasta, pe de o parte, din cauza caracterului nesesizabil în mod nemijlocit al cîmpului, pe de altă parte, datorită dificultăţii de a forma reprezentări, chiar şi aproximativ exacte despre cîmp cu ajutorul conceptelor fizicii clasice. Fiind utilizate pe scară largă modelele mecanicii clasice la studiul fenomenelor fizice, elevii încearcă să facă un transfer de proprietăţi, noţiuni, relaţii, de la aceste modele, la descrierea cîmpurilo. Or, cîmpul avînd însuşiri specifice, calitativ diferite de acelea pe care le au corpurile macroscopice, nu poate fi descris şi interpretat cu ajutorul reprezentărilor pur mecanice.

O proprietate comună tuturor cîmpurilor este interacţiunea caracterizată cantitativ prin forţele cîmpului. Astfel, cîmpul gravitaţional se caracterizează prin forţe gravitaţionale care se manifestă prin punerea în mişcare, sau în general, prin producerea de acceleraţie asupra maselor situate în acest cîmp. Cîmpul electrostatic produce mişcarea variată a sarcinilor electrice ; într-un cîmp magnetic (static) acţionează forţe asupra sarcinilor electrice în mişcare (forţe lorentziene) ş.a.m.d. În toate cazurile fenomenul general şi totodată cel mai accesibil observaţiilor directe este acţiunea forţelor care determină deplasarea unor particule.

Ţinînd seama de cele amintite mai sus se poate concepe o metodă de studiere (descriere) a cîmpurilor plecînd de la efectele forţelor cîmpului. Studiul calitativ, dar mai ales cantitativ al acestor efecte (deplasări, mişcări) necesită introducerea unor noţiuni, mărimi. Unele dintre ele ca de pildă linie de cîmp, intensitate de cîmp, flux etc. se utilizează la descrierea tuturor cîmpurilor, altele ca de exemplu potenţialul, sînt proprii cîmpurilor de un anumit tip (cîmpuri potenţiale).

Noţiunile (mărimile) introduse permit exprimarea sub formă cantitativă a legilor de interacţiune a cîmpurilor, exprimarea cantitativă a proprietăţilor acestora prin relaţii matematice.

În felul acesta predarea lecţiilor asupra oricărui cîmp se poate axa pe următoarele probleme :

a) Relatarea (observarea) fenomenelor de interacţiune care au loc în cîmp ; b) Definirea noţiunilor (mărimilor) principale necesare descrierii fenomenelor ; c) Stabilirea legilor acestor fenomene ; d) Formularea concluziilor pentru explicarea fenomenelor determinate de cîmp.

Problemele de mai sus au un conţinut specific în funcţie de natura cîmpului studiat.

I. Cîmpul gravitaţional. Termenul de „cîmp" şi noţiunea pe care o desemnează acest termen se întîlneşte pentru prima dată la predarea temei : „Greutate corpurilor" la clasa a IX-a. Se introduce în fapt noţiunea cîmpului gravitaţional terestru, un caz particular al cîmpului gravitaţional.

BIBLIOTECA ASTRA
SIBIU

Căderea liberă este un fenomen direct sesizabil de elevi şi ca atare constituie suportul pe care se construieşte raţionamentul prin care se arată existenţa cîmpului gravitaţional (terestru).

Legile căderii libere :

$$s = \frac{gt^2}{2}; \qquad v = gt; \qquad g = \text{const.} \tag{2}$$

şi greutatea corpurilor :

$$\overline{G} = m\overline{g} \tag{3}$$

dovedesc existenţa unei forţe constante (într-o primă aproximaţie) în fiecare punct din jurul Pămîntului, forţă orientată spre centrul Pămîntului. Rezultă deci că fiecărui punct al spaţiului din jurul Pămîntului i se poate asocia un vector : spaţiul din jurul Pămîntului este un cîmp vectorial. Acesta se numeşte *cîmpul gravitaţional al Pămîntului.*

„Legea atracţiei universale" îmbogăţeşte cu noi elemente noţiunea formată despre cîmpul gravitaţional. Este utilă introducerea noţiunii liniilor de cîmp. În acest scop se pot reprezenta diferite configuraţii de cîmp ca în figurile 1 şi 2.

Definiţia liniei de cîmp este accesibilă elevilor, după ce ei şi-au însuşit noţiunea intensităţii de cîmp ($\overline{\Gamma}$). Aceasta se introduce prin relaţia :

$$\overline{\Gamma} = \frac{\overline{F}}{m} \tag{6}$$

şi se interpretează cu ajutorul unei scheme (ca de exemplu fig. 3).

Noţiunea liniei de cîmp şi a vectorului intensităţii de cîmp se intro-

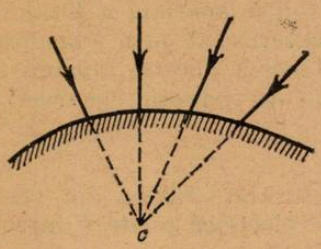


Fig. 1

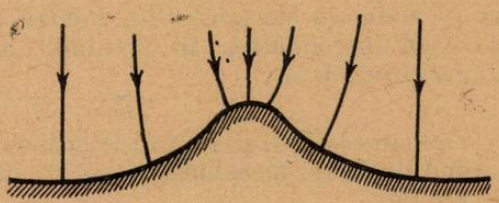


Fig. 2

duc în manuale la cîmpul electrostatic. Introducerea acestor noţiuni la predarea cîmpului gravitaţional prezintă avantajul că noţiunea cîmpului

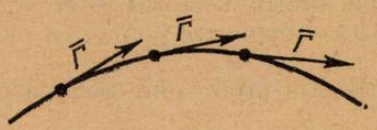


Fig. 3

gravitaţional este însuşită cu un conţinut ştiinţific mai bogat, iar însuşirea cunoştinţelor privind cîmpurile electrostatic şi magnetic, printr-un transfer de elemente, se poate realiza relativ uşor.

2. Cîmpul electrostatic. Problema predării cîmpului electrostatic, a cărei rezolvare duce la formarea noţiunii cîmpului electrostatic, se înca-

drează în problemele generale ale predării cîmpurilor, amintite în cele de mai sus.

Mărimea caracteristică cîmpului electric, intensitatea de cîmp ($\overline{E}$) şi liniile de cîmp ca noţiuni corelate, se studiază simultan. În predarea acestor noţiuni se pot aplica cunoştinţele predate despre cîmpul gravitaţional. Intensitatea de cîmp se defineşte în mod analog cu intensitatea cîmpului gravitaţional pe baza formulei :

$$E = \frac{F}{q} \tag{7}$$

pe care comparînd-o cu legea lui Coulomb se obţine :

$$E = \frac{Q}{4\pi\varepsilon r^2} \tag{8}$$

Compararea formulelor ;

$$\Gamma = K\frac{M}{r^2} \qquad E = \frac{Q}{4\pi\varepsilon r^2} \tag{9}$$

pune în evidenţă elementele comune şi de diferenţiere a celor două cîmpuri, gravitaţional şi electrostatic. Se prezintă şi relaţiile vectoriale corespunzătoare relaţiilor scalare (7, 8, 9).

Ca un element de diferenţiere rezultă dependenţa cîmpului electrostatic de natura mediului, caracterizat prin permitivitatea ε şi independenţa cîmpului gravitaţional de natura mediului, K fiind o constantă (universală) cu dimensiuni, a cărei valoare depinde numai de sistemul de unităţi adoptat pentru măsurarea mărimilor din expresia intensităţii de cîmp Γ.

Orice cîmp electric are o anumită distribuţie spaţială a liniilor de cîmp. Configuraţia spaţială a cîmpului se caracterizează prin mărimea — flux de inducţie electrică (Ψ). Pentru introducerea acestei mărimi este nevoie de introducerea în prealabil noţiunii de inducţie electrică (D) definită prin relaţia :

$$\overline{D} = \varepsilon\overline{E} \tag{10}$$

Deoarece elevii şi-au însuşit noţiunea produsului scalar a doi vectori studiind capitolul mecanică, fluxul de inducţie electrică poate fi introdus prin relaţia :

$$\Psi = \overline{D} \cdot \overline{S} \tag{11}$$

fluxul de inducţie electrică pentru o suprafaţă orientată $\overline{S}$, este o mărime egală cu produsul scalar dintre vectorul $\overline{D}$ şi vectorul $\overline{S}$.

Relaţia (11) necesită o explicare pentru ca elevii să înţeleagă conţinutul ei fizic.

După regula de calcul a produsului scalar a doi vectori relaţia (11) se scrie :

$$\Psi = D \cdot S \cdot \cos\alpha \tag{12}$$

în care α este unghiul format de direcţia liniilor de cîmp cu normala la suprafaţa S (fig. 4).

Particularizînd relaţia pentru $\alpha = 0$, $\alpha = \frac{\pi}{2}$, şi $\alpha = \pi$, rezultă

variația fluxului electric în funcție de orientarea suprafeței S, determinată de normala N. Se poate aplica și un procedeu inductiv din care rezultă relația (11).

Se admite convențional că într-un cîmp electric uniform care are inducția electrică de o unitate, perpendicular pe o suprafață S, trece

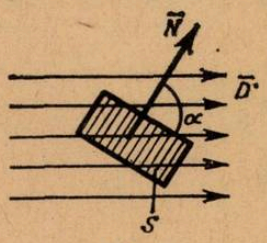


Fig. 4

o singură linie de cîmp. Astfel o suprafață S_0 perpendiculară pe direcția liniilor de cîmp va fi străbătută de:

$$\Psi_0 = D.S_0 \tag{13}$$

linii de cîmp.

Considerînd o suprafață oarecare S a cărei normală N face unghiul α cu direcția liniilor de cîmp și presupunînd că S_0 este proecția acestei suprafețe pe un plan perpendicular pe liniile de cîmp, rezultă:

$$\Psi = D.S.\cos\alpha \tag{14}$$

sau

$$\Psi = \bar{D}.S \tag{15}$$

relație identică cu (11).

Cîmpul electric se caracterizează în fiecare punct al său prin vectorii $\bar{E}$, respectiv $\bar{D}$. Aceștia pot fi determinați prin componentele lor, considerate de exemplu după axele unui sistem rectangular. Datorită caracterului potențial al cîmpului electrostatic, acesta poate fi caracterizat în fiecare punct al său printr-o singură mărime (scalară), potențialul.

Expresia potențialului:

$$V = \frac{Q}{4\pi\varepsilon r}, \tag{16}$$

se obține în mod riguros prin calcul integral. Acesta însă nu poate fi aplicat la clasa a XI-a. La recapitularea cunoștințelor despre cîmpurile fizice, la anul IV de liceu, un astfel de calcul este accesibil elevilor și este util să fie efectuat.

Compararea cîmpurilor gravitațional și electrostatic contribuie la construirea și însușirea de către elevi a modelului de cîmp. Notele comune și de diferențiere se pot sistematiza într-o schemă, de pildă sub forma tabelului de mai jos.

Cîmpul magnetic. Predarea cîmpului magnetic cere soluționare unor probleme analoage cu acelea care au fost amintite la cîmpul electrostatic.[1]

Din compararea noțiunilor „cîmp electrostatic" și „cîmp magnetic" rezultă note de diferențiere importante cu privire la natura celor două cîmpuri ca de pildă: modul de generare, distribuția în spațiu a liniilor de

[1] Unele probleme de metodică ale predării cîmpului magnetic sînt prezentate în articolul „Intr oducere în studiul cîmpului magnetic". Revista de fizică și chimie Seria A. Nr. 1/1972.

Tabel comparativ

	Cîmpul gravitaţional				Cîmpul electrostatic			
Caracterul cîmpului	— vectorial — potenţial — asociat maselor				— vectorial — potenţial — asociat sarcinilor electrice în repaus relativ			
Mărimi	**Denumire**	**Simbol**	**Formulă de definiţie** Formă vectorială	Formă scalară	**Denumire**	**Simbol**	**Formulă de definiţie** Formă vectorială	Formă scalară
	Intensitate	Γ	$\overline{\Gamma} = \frac{\overline{F}}{m}$	$\Gamma = \frac{F}{m}$	Intensitate	E	$\overline{E} = \frac{\overline{F}}{q}$; $\overline{E} = \frac{Q}{4\pi\varepsilon r^3}\overline{r}$	$E = \frac{F}{q}$; $E = \frac{Q}{4\pi\varepsilon r^2}$
	—	—	—	—	Inducţie electrică	D	$\overline{D} = \varepsilon \overline{E}$	$D = \varepsilon E$
	—	—	—	—	Fluxul inducţiei	Ψ	$\Psi = \overline{D} \cdot \overline{S}$	$\Psi = D.S.\cos\alpha$
	Potenţial gravitaţional	V	—	$V = k\frac{m}{r}$	Potenţial al cîmpului el. st.	V	—	$V = \frac{Q}{4\pi\varepsilon r}$
	Lucru mecanic	L	—	$L = (V_a - V)_b$	lucrul mecanic independent de drum	L	—	$L = q(V_a - V_b)$
Legile interacţiunii	**Felul interacţiunii**	atracţie			**Felul interacţiunii**	atracţie ; respingere ;		
	Denumirea legii	**Relaţia matematică** Forma vectorială	Forma scalară		**Denumirea legii**	**Relaţia matematică** Forma vectorială	Forma scalară	
	Legea atracţiei universale	$\overline{F} = K\frac{m_1 m_2}{r^3}\overline{r}$	$F = K\frac{m_1 m_2}{r^2}$		Legea lui Coluomb	$\overline{F} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon r^3}\overline{r}$	$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon r^2}$	
		(K — independent de mediu)				(ε depinde de mediu)		
Concluzii								
1. Natură materială 2. Formă a materiei								

cîmp, interacţiunile dintre sarcini şi cîmp, lucrul mecanic efectuat de forţele cîmpului.

Cîmpul electromagnetic. Studiul riguros ştiinţific al cîmpului electromagnetic se face folosind ecuaţiile lui Maxwell. Acestea nu se studiază şi nici nu trebuie să constituie obiectul de studiu în liceu.

Neputînd face uz de aparatul matematic corespunzător elevii îşi însuşesc noţiunea cîmpului electromagnetic pe baza altor elemente, noţiuni, reprezentări, accesibile. Natura şi volumul acestor elemente trebuie să corespundă însă cerinţei ca elevii să-şi formeze noţiunea de cîmp electromagnetic la un nivel ştiinţific. Un transfer corespunzător de noţiuni şi relaţii — de la modelul general de undă pe de o parte şi de la modelul cîmpurilor anterior studiate, pe de altă parte — la fenomenele electrice care au loc într-un regim nestaţionar, este un procedeu pentru formarea corectă a noţiunii de undă electromagnetică.

Aplicînd cunoştinţele însuşite despre cîmpurile vectoriale (cîmpurile gravitaţional electrostatic, magnetic), se extinde noţiunea de cîmp formată, cîmpului caracterizat prin vectorii variabili în spaţiu şi timp $\overline{E}$ şi $\overline{B}$, pentru care avem :

$$\overline{E} = \overline{E}(x, y, z, t) \qquad \overline{B} = \overline{B}(x, y, z, t) \tag{17}$$

Considerînd propagarea sub formă de unde plane a cîmpului electromagnetic se scriu relaţiile :

$$\overline{E} = \overline{E}_0 \sin\ \omega\left(t - \frac{x}{v}\right) \qquad \overline{B} = \overline{B}_0 \sin\ \omega\left(t - \frac{x}{v}\right) \tag{18}$$

sau :

$$\overline{E} = \overline{E}_0 \sin\ 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right) \qquad \overline{B} = \overline{B}_0 \sin\ 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right) \tag{19}$$

formule prin care se determină vectorul electric, respectiv vectorul magnetic în orice moment t, la orice distanţă x, considerată de la punctul în care se produce o perturbaţie electromagnetică periodică, care se propagă de-a lungul unei direcţii Ox cu viteza v.

Relaţiile (18) şi (19) constituie structuri intuitive care ajută formarea reprezentărilor privitoare la variaţia vectorilor $\overline{E}$ şi $\overline{B}$, mărimi caracteristice cîmpurilor electric şi magnetic în propagare. Aceste relaţii nu sînt amintite în manual şi la predarea cîmpului electromagnetic de obicei nu se face uz de ele. Introducerea lor nu prezintă însă dificultăţi, făcînd uz de ecuaţia undei plane însuşită de elevi la studiul propagării oscilaţiilor într-un mediu elastic :

$$y = A \sin\ \omega\left(t - \frac{x}{v}\right) \tag{20}$$

care exprimă periodicitatea în timp şi în spaţiu a fenomenului de propagare a oscilaţiilor.

Admiţînd valabilitatea relaţiilor de mai sus, din ele rezultă concordanţa de fază între cîmpul electric şi cel magnetic (undă electrică şi undă magnetică).

$$\varphi_{\overline{E}} = \varphi_{\overline{B}} = \omega\left(t - \frac{x}{v}\right) \tag{21}$$

deci :

$$\varphi_{\overline{E}} - \varphi_{\overline{B}} = 0 \tag{22}$$

Relaţiile (18) sau (19) reprezintă variaţia în timp şi în spaţiu a vectorilor $\overline{E}$ şi $\overline{B}$. Ele nu exprimă însă legătura genetică între cîmpul electric şi cel magnetic care se propagă în unda electromagnetică. O astfel de legătură este exprimată în ecuaţiile de propagare a undelor electromagnetice, ecuaţiile lui Maxwell.

Interdependenţa, condiţionarea reciprocă a celor două cîmpuri, cîmpul electric şi cîmpul magnetic variabile în timp, rezultă sub o formă calitativă atît din experienţele de inducţie electromagnetică, cît şi din producerea oscilaţiilor electromagnetice în circuitele oscilante. Prezentînd experimental aceste fenomene şi analizîndu-le cu elevii se evidenţiază legătura genetică a celor două cîmpuri.

În continuare, studiul experimental al caracterului cîmpului electromagnetic este necesar pentru a se putea desprinde esenţa naturii cîmpului electromagnetic.

Experienţele vizează obiectivele :

1. Dovedirea existenţei cîmpului electric şi a cîmpului magnetic în unda electromagnetică. 2. Determinarea vitezei de propagare a undelor electromagnetice.

O variantă de experienţă prin care se arată prezenţa cîmpurilor electric şi magnetic în unda electromagnetică, este experienţa lui Hertz. Elementul principal al dispozitivului experimental îl constituie vibratorul lui Hertz (fig. 5). Acesta este în fond un circuit oscilant format din două bare metalice despărţite printr-un eclator, constituind astfel un dipol.

Vibratorul Hertz produce oscilaţii prin legarea lui la bobina secundară a bobinei de inducţie (nu se tratează în acest loc tehnica experimentală

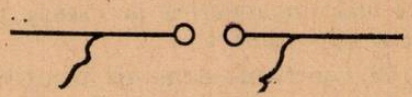


Fig. 5

şi mecanismul de producere a oscilaţiilor). Oscilaţiile electromagnetice se propagă sub formă de unde electromagnetice în spaţiul din jurul dipolului, unde ele pot fi detectate.

Cîmpul electric din unda electromagnetică se poate studia cu ajutorul unui „rezonator electric", de pildă un conductor rectiliniu prevăzut cu un eclator [ab] (fig. 6). Cîmpul magnetic se studiază folosind acţiunea lui inductivă într-un conductor închis care conţine un galvanometru.

Cîmpul electromagnetic se propagă cu viteză finită. Viteza de propagare se poate determina producînd unde electromagnetice plane, staţionare, localizate în spaţiul dintre două fire metalice paralele.

Experienţa se realizează cu ajutorul schemei (de principiu) reprezentată pe fig. 7, unde AB şi CD sînt două fire paralele, G un circuit oscilant, generator de oscilaţii de înaltă frecvenţă, ab un conductor care reflectă undele electromagnetice ce-i parvin.

Perpendicular pe cele două fire, pe contacte mobile, se poate deplasa un mic bec cu neon (N) sau unul cu incandescenţă (L).

Deplasînd becul cu neon de-a lungul conductorilor se pot observa maxime şi minime de intensitate luminoasă. Acelaşi lucru se întîmplă şi în cazul deplasării becului cu incandescenţă.

Becul cu neon înregistrează ventrele şi nodurile tensiunii electrice, adică ale cîmpului electric staţionar, iar becul cu incandescenţă indică ventrele şi nodurile cîmpului magnetic din unda electromagnetică staţionară.

Experienţa arată că ventrele cîmpului electric coincid cu nodurile cîmpului magnetic şi invers, ventrele cîmpului magnetic se suprapun nodurilor cîmpului electric. În locul de reflecţie (ab) se observă nod de tensiune electrică şi ventru de cîmp magnetic. De aici rezultă că reflecţia la o suprafaţă metalică a oscilaţiilor vectorului cîmp electric ($\overline{E}$) are loc cu schimbare de semn, în timp ce reflecţia oscilaţiilor cîmpului magnetic se produce fără schimbare de semn.

Determinînd distanţa $l = \frac{\lambda}{2}$ dintre două noduri (sau ventre) suceesive şi cunoscînd perioada, respectiv frecvenţa oscilaţiilor generate de circuitul oscilant (G), se poate calcula viteza de propagare v, a undelor cu formula :

$$v = \frac{\lambda}{T} \qquad \text{sau} \tag{23}$$

$$v = \lambda\nu. \tag{24}$$

Cum se vede, experienţele descrise furnizează mai multe elemente pentru formarea noţiunii de cîmp electromagnetic şi pentru acest motiv este utilă efectuarea lor la predarea cîmpului electromagnetic.

Studierea aplicaţiilor multiple ale undelor electromagnetice în telecomunicaţii, radiolocaţie, teleghidare, etc.. a modurilor de generare şi a

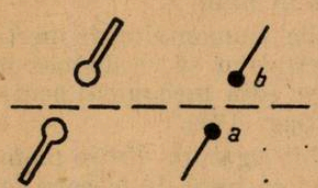


Fig. 6

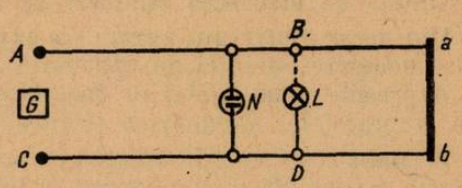


Fig. 7

proprietăţilor undelor aparţinînd diferitelor domenii ale undelor electromagnetice, îmbogăţeşte conţinutul noţiunii de undă electromagnetică şi contribuie substanţial la sesizarea de către elevi a naturii materiale a cîmpului electromagnetic.

Aspecte noi ale undelor electromagnetice apar la studiul fenomenelor care aparţin opticii ondulatorii, respectiv opticii fotonice. Sfera cunoştinţelor elevilor privitoare la cîmpurile fizice se lărgeşte de asemenea prin însuşirea unor noţiuni şi relaţii ale cîmpului nuclear.

După cum se vede, diferitele cîmpuri fizice se studiază în diferitele etape ale predării fizicii, la clase şi capitole diferite. Noţiunea generală de cîmp ca o categorie a fizicii, rezultă din sinteza cunoştinţelor însuşite despre cîmpurile particulare. Astfel, noţiunea de cîmp, în care se reflectă proprietăţile esenţiale, generale, ale cîmpurilor fizice, elevii şi-o însuşesc la recapitularea de sinteză a cunoştinţelor de fizică, în ultimul an de liceu.

MOMENTE DE INERŢIE MASICE ŞI GEOMETRICE – EXPRESII DIFERITE ALE ACELEIAŞI LEGITĂŢI

Prof. ing. *G. KUMBETLIAN**, Constanţa

Necesitatea deducerii expresiilor pentru momentele de inerţie geometrice apare în cadrul cursului de rezistenţa materialelor care se predă în anul II de studii la liceele industriale.

În mod obişnuit aceste demonstraţii se realizează cu ajutorul calculului integral, pe care elevii anilor II nu-l posedă ((1) pag. 71—73).

Din acest motiv, autorii de manuale se văd siliţi, fie să reproducă formulele finale de calcul de-a gata, fără a le demonstra şi motiva (ca în (2) pag. 68—69 şi (3) pag. 158—159) fie să substituie calculului diferenţial şi integral folosit în nod obişnuit în astfel de cazuri, demonstraţii dificile care duc la necesitatea calculării unor sume de serii şi limite pe care elevii nu le-au studiat la matematică (ca în (4) pag. 103—106).

În astfel de situaţii este posibil de elaborat demonstraţii simple şi inteligibile cu mare putere intuitivă, soluţie incontestabil avantajoasă şi de preferat alternativelor de mai sus. O astfel de demonstraţie pentru stabilirea expresiei momentului de inerţie polar al suprafeţei circulare poate fi găsită în materialul de la punctul (5) din bibliografie, (pag. 37—39).

Şi totuşi, pentru cazul în speţă, demonstraţia oricît de simplă şi logică nu poate face altceva decît să permită calculul unei expresii al cărei sens fizic va fi foarte greu de intuit, dacă profesorul nu o raportează la cunoştinţele de mecanică studiate de elevi în anul I.

Din acest motiv am sugera ca expresiile momentelor de inerţie geometrice necesare cursului de rezistenţa materialelor să se deducă plecînd de la expresiile momentelor de inerţie masice (din mecanică) pentru corpurile (suprafeţele) geometrice simple ((6) pag. 167).

În acest scop trebuie arătată în prealabil legătura dintre momentele de inerţie masice (J) şi geometrice (I) folosind ca bază de plecare definiţia momentului de inerţie masic, din mecanică : $J = \Sigma r^2 \Delta m$.

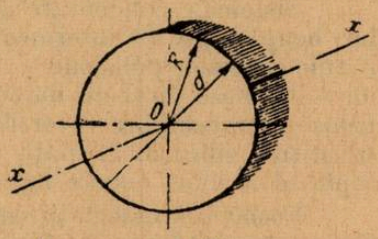
În situaţia în care masa se repartizează superficial uniform, $\Delta m = \mu \Delta A$, în care μ = densitatea superficială ((7) pag. 614—615). În acest caz $J = \Sigma r^2 \mu \Delta A = \mu \Sigma r^2 \Delta A$, în care $I = \Sigma r^2 \Delta A$, este momentul de inerţie geometric. Cu alte cuvinte $J = \mu I$, relaţia reliefînd deosebit de convingător legătura dintre momentele de inerţie masic şi geoemtric şi sensul fizic al momentului de inerţie geometric.

---

* Institutul de Marină Constanţa

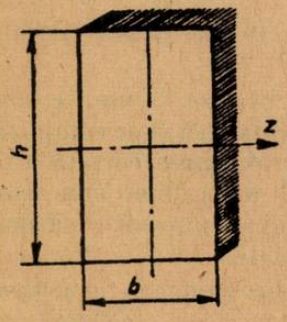
În baza acestei relații, și folosind expresiile momentelor de inerție masice pentru corpurile geometrice simple, din manualul de fizică al elevilor (6), se pot deduce expresiile momentelor de inerție geometrice.

Astfel, pentru deducerea expresiei momentului de inerție polar al suprafeței circulare, se va pleca de la expresia momentului de inerție masic al cilindrului plin, în raport cu axa sa: $J_x = \frac{1}{2} MR^2$.



În situația unei distribuții superficiale uniform repartizate a masei: $M = \mu A = \mu \pi R^2$. În acest caz $J_0 = \frac{1}{2} \mu\pi R^2 . R^2 = \mu \frac{1}{2} \pi R^4 = \mu I_0$. Deci $I_0 = \frac{1}{2} \pi R^4 = \frac{\pi d^4}{32}$, ceea ce era de demonstrat.

Pentru deducerea expresiei momentului de inerție al suprafeței dreptunghiulare, se va pleca de la expresia momentului de inerție masic al barei paralelipipedice, în raport cu axa principală centrală, perpendiculară pe înălțimea sa.



$J_z = \frac{1}{12} Mh^2$. În situația unei distribuții superficiale uniform repartizate a masei, $M = \mu A = \mu bh$. În acestc az, $J_z = \frac{1}{12} \mu b . h . h^2 = \mu \frac{bh^3}{12} = \mu I_z$. Deci $I_z = \frac{bh^3}{12}$, ceea ce era de demonstrat. Metodica propusă care pornește de la ideea legării noțiunilor dn rezistența materialelor de cele din mecanică, permite transpunerea în fapt pentru această situație a principiilor însușirii conștiente și accesibilității noțiunilor comunicate, convinge elevul de unitatea dialectică a legilor naturii, exprimate deosebit doar ca formă în cadrul diferitelor părți și capitole ale științei, prin reluarea unor cunoștințe anterioare concentric și în spirală, înlătură caracterul empiric al cursului, cît și metodele laborioase folosite uneori pentru evitarea lui.

BIBLIOGRAFIE

1. *Ghe. Buzdugan* — Rezistența materialelor — Ed. tehn. — 1964.
2. *D. Boiangiu* — Rezistența materialelor — (pentru licee de specialitate) EDP București, 1967
3. *D. Boiangiu* — Mecanică tehnică anul II — EDP Buc. 1968
4. *V. Drobotă, M. Dorobanțu, M. Atanasiu* — Mecanică tehnică — EDP București 1969
5. *G. Kumbellian* — Posibilitatea demonstrării unor relații din cursul de rezistența materialelor, în liceele de specialitate („Buletinul de informare și documentare a cadrelor didactice" al Insp. Școlar Constanța, nr. 2/oct. 1971).
6. *N. Hangea* și *N. Stănescu* — Fizica — manual pentru anul I, licee de specialitate.
7. *V. Vîlcovici, St. Bălan, R.Voinea* — Mecanica teoretică — Ed. tehnică Buc, 1968

FOSFAŢI ŞI ARSENIAŢI CONDENSAŢI

I. JITARU şi *C. GRUBER*, I. P. Bucureşt

Sistemele condensate ale fosforului şi arsenului (oxiacizi şi sărurile lor) ocupă o poziţie intermediară între două clase extreme. O clasă o constituie sistemele poliacide — izo şi heteropoliacizi ai V, Mo şi W şi sărurile lor — formate dintr-un număr mic de anioni, în soluţii apoase diluate în urma unor echilibre reversibile, dependente de pH, iar cealaltă clasă o constituie silicaţii, formaţi, de cele mai multe ori, prin condensarea în topitură a unui număr mare de grupe SiO_4.

Fosfaţii şi arseniaţii condensaţi ca şi acizii corespunzători se obţin fie în topituri, fie în soluţii apoase; sînt formaţi dintr-un număr diferit de tetraedre PO_4 sau AsO_4, legate prin punţi de oxigen în cicluri sau în lanţuri. Spre deosebire de silicaţi, în care tetraedrele SiO_4 se pot uni prin patru vîrfuri comune, în polifosfaţi, tetraedrele PO_4 se unesc prin cel mult trei vîrfuri comune (una din legăturile P—O este dublă).

Aceşti compuşi, dintre care mulţi sînt cunoscuţi de mai bine de 150 de ani, au constituit şi constituie încă subiectul unor cercetări laborioase şi mult controversate.

În secolul trecut, cercetările lui Graham (1840) au adus contribuţii importante în chimia fosfaţilor condensaţi.

Metodele de studiu ale structurii, cunoscute în acea vreme, se bazau în special pe măsurători crioscopice ale masei moleculare ca şi pe compoziţia sărurilor duble. Dacă aceste metode au dus la aproximarea corectă a formulelor ciclotrifosfaţilor (primii compuşi ciclici anorganici cunoscuţi), pentru mulţi alţi polifosfaţi, concluziile scoase din compoziţia sărurilor duble au condus la grade de polimerizare eronate.

În secolul nostru, odată cu aplicarea metodelor moderne de separare şi analiză (în special, cromatografia pe hîrtie (11) sau pe coloană (12) studiul fosfaţilor condensaţi a luat o nouă dezvoltare.

În ultimii treizeci de ani, structura ciclică a unor fosfaţi ca şi structura de polimeri în lanţ a altor fosfaţi a fost definitiv stabilită cu ajutorul studiilor de difracţie cu raze X, a studiilor spectrale IR şi Raman, a spectroscopiei RMN.

În literatură există de asemenea preocupări intense referitoare la studiul arseniaţilor condensaţi şi a speciilor condensate mixte, aşa-numiţii arseniatofosfaţi.

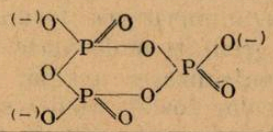
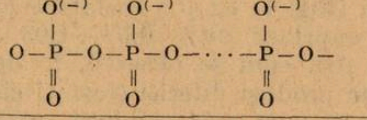
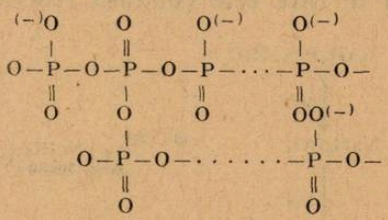
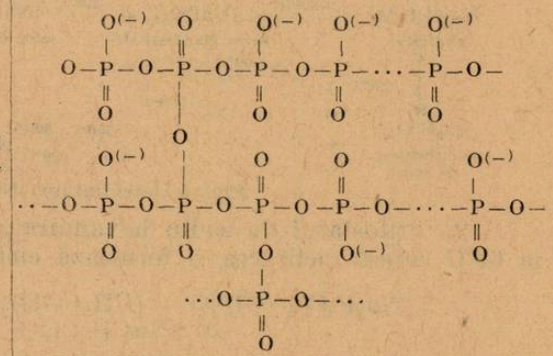
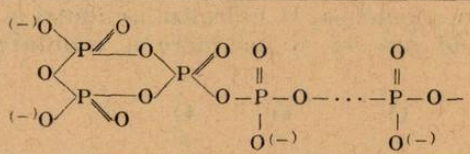
Clasificarea fosfaţilor condensaţi. Nomenclatură. Odată cu descoperirea structurii fosfaţilor condensaţi s-a putut face o sistematizare şi o clasificare a acestora. Clasificarea lui Erich Thilo (1) cuprinde trei tipuri mari de fosfaţi condensaţi: (a) cu anioni ciclici (adevăraţii metafosfaţi)*; (b) cu anioni în lanţ (oligomeri şi polimeri înalţi); (c) reţelari (izometafosfaţi, ultrafosfaţi şi varietăţile de oxizi de fosfor). (Tabel 1).

---

* Denumirea de metafosfaţi este des întrebuinţată în literatură. Conform principiilor de nomenclatură indicate (2), aceşti compuşi ciclici sînt mai corect numiţi — ciclofosfaţi sau ciclofosfoxani, iar acizii corespunzători — acizi ciclofosfoxanici.

Tabelul 1

Clasificarea fosfaților condensați după E. Thilo

Tipul	Anion	Structura	Scheletul de bază
Metafosfați (ciclofosfoxani)	$[P_nO_{3n}]^{n-}$ ($n=3,4,5,6$)	cicluri	
Oligofosfați	$[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ ($n=1-10$)	lanțuri	
Polifosfați cu masă moleculară mare	$[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ ($n=10^2-10^6$)	lanțuri	
Izopolifosfați	$[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ ($n\geqslant 4$)	catene ramificate	
Ultrafosfați	$[P_nO_{3n-x}]^{(n-2x)-}$ ($n\geqslant 4$)	lanțuri bi sau tridimensionale	
Izometafosfați	$[P_nO_{3n}]^{n-}$ ($n\geqslant 4$)	cicluri și lanțuri	
Oxizi de fosfor	exemplu: $[P_4O_{10}]_n$ ($n=1\rightarrow\infty$)		structuri urotropinice, rețele bi și tridimensionale

Fosfați condensați cu anioni ciliei. Ciclofosfoxani

S-a constatat că ionii ciclotrifosfat se găsesc în unele preparate biologice (de exemplu în extracte de drojdie). Nu se știe însă dacă forma ciclică există chiar în materialul biologic sau s-a format în procesul de extracție prin degradarea fosfaților cu lanț mai lung.

Preparare. Se cunosc cîteva metode generale de preparare a fosfaţilor ciclici şi anume :

1. deshidratarea termică a monofosfaţilor acizi, MH_2PO_4, deshidratare care se realizează cu o condensare homofuncţională a unităţilor fosfat ;

2. închiderea ciclului oligofosfaţilor liniari corespunzători ;

3. depolimerizarea termică sau în soluţie apoasă a polifosfaţilor liniari cu greutăţi moleculare mari ;

4. neutralizarea acizilor ciclofosforici, metodă folosită pentru prepararea acelor fosfaţi ciclici care nu pot fi obţinuţi direct.

1. Metoda este aplicată cu succes la obţinerea ciclotrisfosfatului de sodiu (Fig. 1) ca şi a fosfaţilor ciclici pentru care raza ionică a cationului este cuprinsă între 0,57—1,03 Å.

Aşa cum se observă, în deshidratarea termică a NaH_2PO_4 se pot obţine produşi diferiţi (fosfaţi ciclici şi liniari) în funcţie de condiţiile de lucru în care este condusă reacţia (temperatură, presiunea vaporilor de apă).

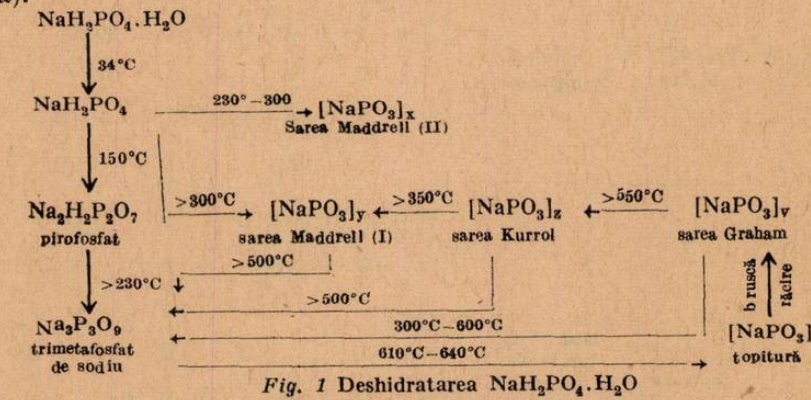
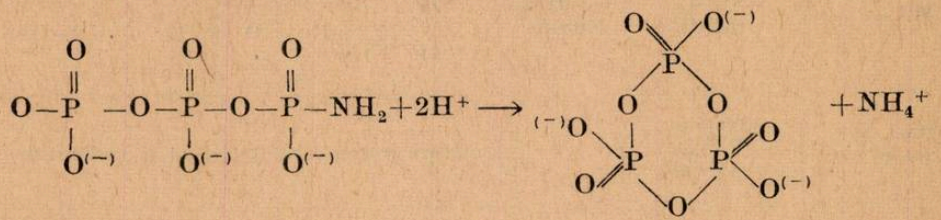


Fig. 1 Deshidratarea $NaH_2PO_4.H_2O$

2. Trifosfatul de sodiu hexahidratat, încălzit cu anhidridă acetică la 60°C suferă ciclizarea şi formează ciclotrifosfatul de sodiu :

$$Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O + (CH_3COO)_2O \longrightarrow Na_3P_3O_9.H_2O + 2NaCH_3COO + 5H_2O$$

De asemenea, la hidroliza amidotri şi amidotetrafosfaţilor liniari în mediu acid are loc o închidere a ciclului :



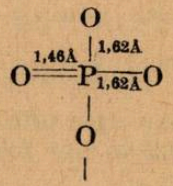
3. Polifosfaţii liniari de sodiu (sarea Graham şi Maddrell) sînt transformaţi în ciclotrifosfat de sodiu prin încălzire controlată. (vezi Fig. 1).

În soluţie apoasă, polifosfaţii cu lanţuri ce conţin mai mult decît cinci atomi de fosfor suferă o degradare formînd ciclotrifosfaţi şi, în cantităţi mici, tetra-, penta- şi hexafosfaţi ciclici. Aceasta este prima metodă folosită pentru a obţine ciclopenta şi ciclohexafosfaţi.

4. Acizii ciclofosforici se obțin ușor prin schimb ionic pe rășini schimbătoare de ioni, din sărurile metalelor alcaline sau prin tratarea ciclofosfaților metalelor grele cu hidrogen sulfurat. Acidul ciclotetrafosforic se formează de asemenea la hidroliza anhidridei fosforice, iar ciclotetrafosfații alcalini se obțin, în randamente bune, prin simpla neutralizare a acidului.

Structură. Metodele moderne de analiză structurală au stabilit cu certitudine structura ciclică ca și configurația ciclurilor metafosfaților.

În ciclofosfați, atomul de fosfor se găsește în starea hibridizată sp^3; această structură cuprinde patru electroni în legături σ și un electron d_π într-o legătură dublă:



Determinările roentgenografice ca și spectrele de vibrație au stabilit că, în stare cristalizată, ciclotrifosfatul de sodiu prezintă un ciclu hexagonal neplan în formă de *scaun* (simetria C_{3v}), iar în soluție apoasă, ciclu hexagonal, plan (simetria D_{3h}). (3) (Fig. 2).

De asemenea ciclotetrafosfatul de sodiu, în stare cristalină are o structură ciclică plană (simetrie C_i), iar în soluție apoasă, o configurație ciclică neplană (simetria C_{2h}). (Fig. 3).

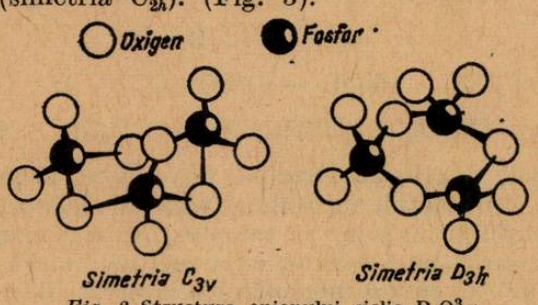


Fig. 2 Structura anionului ciclic $P_3O_9^{3-}$ în ciclotrifosfat de sodiu

Tendința ciclofosfaților de a prezenta structuri diferite în stare cristalină și în soluție dovedește labilitatea, capacitatea mare de deformare a acestor cicluri.

Proprietăți. Ciclofosfații dau reacții cu schimb de cationi (în care ciclul se conservă), reacții de rearanjare a ciclului, reacții de deschidere

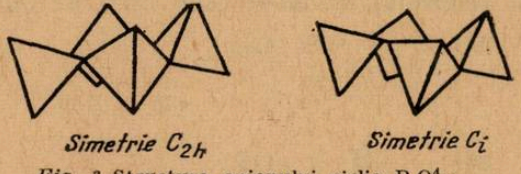


Fig. 3 Structura anionului ciclic $P_4O_{12}^{4-}$ în ciclotetrafosfat de sodiu.

a ciclului (cu formare de oligofosfați liniari) și reacții de polimerizare (cu formare de polimeri înalți).

Prin reacții de schimb, fosfații ciclici formează așa numiții „complecși" sau „perechi de ioni" $[MP_3O_9]^{(3-n)-}$, $[MP_4O_{12}]^{(4-n)-}$ (n = sarcina metalului), în care la un cation polivalent M^{n+} revine un anion ciclic.

La temperaturi controlate, ciclotetrafosfații suferă o contracție a ciclului formînd ciclotrifosfați:

$$Na_4P_4O_{12} \xrightarrow{t>375°C} Na_3P_3O_9$$

Reacțiile de hidroliză ale ciclofosfaților decurg cu ruperea ciclului. Deși stabili în soluție neutră, la temperatura camerei, ciclofosfații sînt hidrolizați, în mediu acid, la monofosfați, trecînd prin stări intermediare de polifosfați liniari:

$$P_3O_9^{3-} \xrightarrow{H_2O} H_2P_3O_{10}^{3-} \xrightarrow{H_2O} H_2P_2O_7^{2-} + H_2PO_4^-$$

$$P_4O_{12}^{4-} \xrightarrow{H_2O} H_2P_4O_{13}^{4-} \xrightarrow{H_2O} H_2P_3O_{10}^{3-} + H_2PO_4^- \xrightarrow{H_2O} 4H_2PO_4^-$$

Degradări hidrolitice similare apar prin încălzirea ciclofosfaților solizi, hidratați (aici, apa de cristalizare este folosită în hidroliză):

$$Li_3P_3O_9.3H_2O,\ Li_4P_4O_{12}.4H_2O \text{ sau } Na_3P_3O_9.H_2O.$$

Ruperea ciclului fosfatic are loc și în condiții anhidre. Reacțiile de amonoliză (cu amoniac sau amine) sau reacțiile cu fenoli în mediu alcalin, cu formarea fenoxitrifosfaților liniari, sau cu fluoruri alcaline, cu formare de fluorofosfați, constituie un exemplu din acest punct de vedere.

$$(PO_3)_n^{n-} + 2R_2NH \longrightarrow HO(PO_3^-)_{n-1}\,PO_2^-NR_2 + R_2NH_2^+$$

($n = 3, 4$; R=H).

$$P_3O_9^{3-} + PhOH \longrightarrow PhOP_3O_9^{4-} + H^+$$

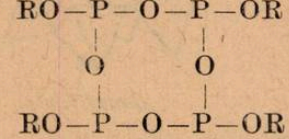
$$(PO_3)_n^{n-} + F^- \longrightarrow {}^-O(PO_3^-)_{n-1}\,P(O)(F)O^- \longrightarrow P_2O_7^{4-} + O_2PF_2^{2-}\ (n = 3, 4).$$

Un alt tip de reacții care cuprinde deschiderea ciclului, cu formare de polimeri înalți, sînt reacțiile de polimerizare ale ciclofosfaților. Prin încălzirea ciclotrifosfatului de sodiu la temperaturi mai mari de 600°C în aer uscat se obține sarea lui Graham, cu structură liniară polimeră.

În literatură se cunosc nenumărate încercări de a sintetiza derivați anorganici și organici ai ciclofosfoxanilor.

Amintim în acest sens sinteza clorurii acidului ciclotrifosforic (4); această combinație nu a putut fi încă izolată în stare pură ci alături de alți compuși neciclici, dar izolarea ei în cantități mari ar avea o importanță deosebită în sinteza derivaților organici ai ciclofosfoxanilor.

Compușii ciclici P—O în care fosforul este trivalent sînt mai puțin studiați decît acei ai fosforului pentavalent, discutați pînă acum. Singurul compus ciclic al fosforului trivalent este ciclul de opt membri:



(R = Bu)

obținut prin tratarea $BuO-PCl_2$ cu oxizi metalici (Ag_2O, PbO). De asemenea alți compuși, cu formula generală $(RPO)_n$, anunțați recent în literatură pot fi specii ciclice.

Fosfaţi condensaţi cu anioni în lanţ. Polifosfaţi

Polifosaţii, legaţi genetic de fosfaţii ciclici, cuprind săruri neutre şi acide cu compoziţia $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ sau $M_nH_2P_nO_{3n+1}$. În stare pură, au fost obţinuţi numai polifosfaţii cu greutate moleculară mică; ceilalţi apar ca amestecuri de membri individuali ai seriei de polimeri.

Trifosfaţi şi tetrafosfaţi. În literatura de specialitate este semnalat un număr mare de tri şi tetrafosfaţi cu cationi mono şi polivalenţi care aparţin următoarelor tipuri generale:

$M^I_5P_3O_{10}$ şi $M^I_3H_2P_3O_{10}$.apă (M^I = Na, K)

$M^I_3M^{II}_2P_3O_{10}$.apă (M^I_3 = Na; M^{II} = Mg)

$M^IM^{II}_2P_3O_{10}$.apă (M^I = Na; M^{II} = Zn)

$M^{II}_5(P_3O_{10})$.apă (M^{II} = Ca)

$M^{III}_5(P_3O_{10})_3$.apă (M^{III} = Al)

$M^I_6P_4O_{13}$ (M^I = Na, K, Ag)

$M^{II}_3P_4O_{13}$ (M^{II} = Ca, Ba, Pb, Zn)

$M^{III}_2P_4O_{13}$ (M^{III} = Bi).

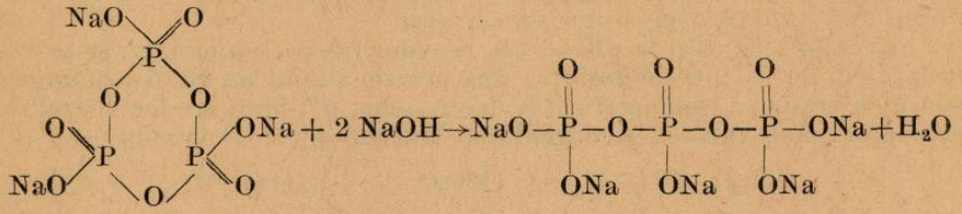
Trifosfatul de sodiu, $Na_5P_3O_{10}$, preparat şi descoperit încă din 1895 este cel mai important compus din seria polifosfaţilor cu greutate moleculară mică. Se prepară prin topirea unui amestec de Na_2O şi P_2O_5 în raportul 5 :3 şi răcirea lentă, controlată a topiturii, sau mai bine, prin răcirea bruscă a topiturii şi reîncălzirea acesteia la o temperatură mai mică decît punctul de topire (622°C). În acest proces, deasupra temperaturii de 470°C cristalizează modificaţia de teperatură înaltă (I), nefolositoare din punct de vedere tehnic, iar la temperaturi sub 470°C, modificaţia de temperatură joasă (II) a trifosfatului de sodiu.

Pe scara industrială prepararea trifosfatului de sodiu se face din soluţiile ce conţin amestecuri de Na_2HPO_4 şi NaH_2PO_4 în care raportul $Na_2O : P_2O_4$ este 5 : 3.

$$2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \rightarrow Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

După evaporarea soluţiilor şi calcinarea la 300—400°C a reziduului se obţine un trifosfat de puritate 85—94% (de obicei amestecat cu difosfat, triciclofosfat sau sticlă polifosfatică).

La hidroliza triciclofosfatului de sodiu în mediu alcalin se obţine un trifosfat de sodiu mult mai pur:



Aceasta este de asemenea metoda cea mai bună de obţinere a tetrafosfatului de sodiu pur.

Acizii tri şi tetrafosforici nu au fost obţinuţi în stare cristalină ci numai în soluţie apoasă, prin schimb ionic, din sărurile de sodiu corespunzătoare.

Structură. Anionii tri şi tetrafosfat au o structură liniară. În sprijinul acestei formulări stau o serie de fapte printre care : compoziţia şi greutatea moleculară, formarea cantitativă a tri şi tetrafosfatului din triciclo şi tetraciclofosfat, acizii corespunzători prezintă o disociaţie puternică, pentru trei, respectiv patru ioni H^+ şi slabă, pentru doi ioni H^+.

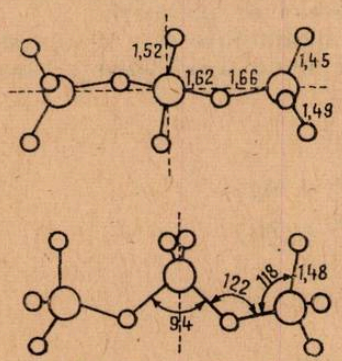
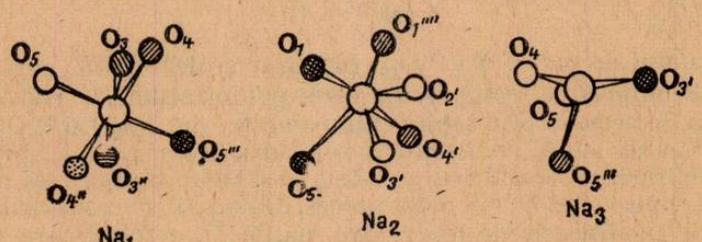


Fig. 4 Structura anionului trifosfat în cele două modificaţii cristaline ale $Na_5P_3O_{10}$.

Determinările structurale cu raze X efectuate de Corbridge (5) asupra trifosfatului de sodiu stabilesc o constituţie similară pentru anionii celor două modificaţii cristaline ale acestuia (trei tetraedre PO_4 aproape regulate unite prin oxigen) (Fig. 4).

Singura deosebire structurală între cele două modificaţii o constituie, coordinarea diferită a ionului Na^+ : în modificaţia I, unii ioni Na^+ sînt hexacoordinaţi, alţii, numai



Ffg. 5 Coordinarea oxigenului în jurul ionului Na^+ în modificaţia de temperatură înaltă a $Na_5P_3O_{10}$

tetracoordinaţi, iar în modificaţia II toţi ionii Na^+ sînt hexacoordinaţi (Fig. 5). Ţinînd seama de tendinţa tuturor ionilor Na^+ de a atinge hexacoordinarea se poate explica comportarea diferită a celor două modificaţii în soluţie apoasă : modificaţia I se hidratează imediat formînd $Na_5P_3P_{10}.6H_2O$ (fapt pentru care este un constituient nedorit al detergenţilor), iar modificaţia II se dizolvă normal, fără hidratare.

Proprietăţi. Cei mai mulţi tri şi tetrafosfaţi ai cationilor polivalenţi sînt greu solubili în apă, dar solubili în exces de trifosfat, fapt care este atribuit formării unor perechi de ioni de tipul $[MP_3O_{10}]^{(5-n)-}$ sau $[MHP_3O_{10}]^{(4-n)-}$. Această proprietate deosebită a permis folosirea trifosfaţilor în operaţia de dedurizare a apei.

În soluţie apoasă la pH∼7—9, la temperatura camerei, tri şi tetrafosfaţii, la fel ca toţi polifosfaţii, sînt practic stabili un timp nelimitat; odată cu creşterea temperaturii şi descreşterea pH-ului, are loc hidroliza care presupune ruperea şi degradarea lanţului pînă la monofosfat :

$$[P_3O_{10}]^{5-} + H_2O \rightarrow [HP_2O_7]^{3-} + [HPO_4]^{2-}$$

$$[P_4O_{13}]^{6-} + H_2O \rightarrow [P_3O_{10}]^{5-} + [HPO_4]^{2-}$$

Hidroliza este accelerată catalitic de adăugarea unor cationi sau enzime.

Oligofosafţi. Lungimea lanţului oligosofaţilor este $n=5-10$. În stare pură a fost obţinut doar pentafosfatul de calciu, $Ca_7(P_5O_{16})_2$ (trömelit). Oligofosfaţii alcalini sînt amestecuri cu constituţia unor sticle, uşor solubile în apă. Soluţiile lor formează cu cationii polivalenţi, precipitate solubile în exces de fosfat.

În soluţii apoase neutre sau slab alcaline, oligofosfaţii sînt stabili.

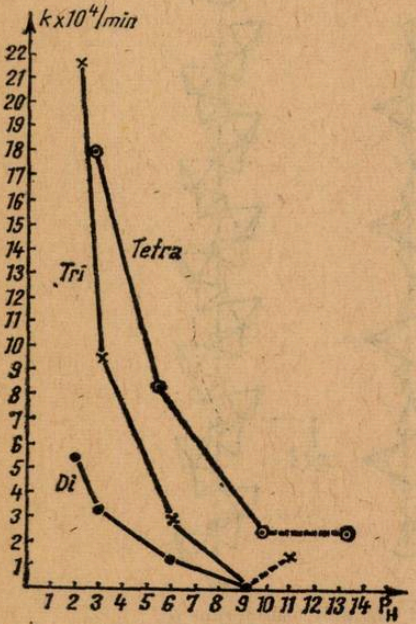


Fig. 6 Variaţia gradului de hidroliză al oligofosfaţilor funcţie de pH.

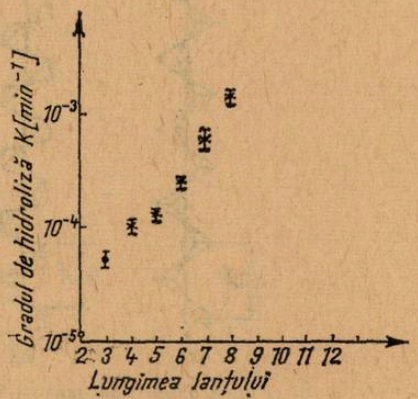


Fig. 7 Variaţia gradului de hidroliză al oligofosfaţilor funcţie de lungimea lanţului

Stabilitatea oligofosfaţilor descreşte odată cu scăderea pH-ului soluţiei şi cu creşterea lanţului (Fig. 6 şi Fig. 7); ei sînt degradaţi prin hidroliză pînă la monofosfaţi şi triciclofosfaţi.

Polifosfaţi cu greutate moleculară mare. Reprezentantul principal al acestui grup de compuşi este sarea Graham, o sticlă higroscopică, uşor solubilă în apă, care se obţine prin încălzirea fosfatului monosodic la punctul lui de topire (620°C) şi răcirea bruscă a topiturii. Considerată mult timp în mod greşit, drept un hexamer, astăzi se cunoaşte că „sarea Graham" este constituită în principal dintr-un amestec de polifosfaţi liniari cu grad de polimerizare mare din seria $Na_nH_2P_nO_{3n+1}$ şi de asemenea din triciclo (6—10 %), tetraciclofosfaţi (4 %), cantităţi foarte mici de pentaciclo şi hexaciclofosfaţi ca şi ultrafosfaţi.

Prin încălzirea fosfatului monosodic un timp mai îndelungat la temperatură mai joasă se formează o serie de compuşi macromoleculari, polifosfaţi cristalini insolubili, $Mn^{I}_nH_2P_nO_{3n+1}$ cu un grad de condensare foarte mare (sarea Maddrell şi sarea Kurrol).

Analiza structurală completă a cristalelor polifosfaţilor condensaţi arată patru tipuri deosebite de anioni în lanţ care diferă în ceea ce priveşte forma şi periodicitatea tetraedrelor PO_4. (Fig. 8). Aceleaşi lanţuri lungi de tetraedre PO_4 s-au observat şi în sticlele polifosfatice.

Toţi polifosfaţii (cu excepţia membrilor iniţiali) sînt polielectroliţi, cu o vîscozitate relativ mare care creşte cu creşterea diluţiei. Soluţiile de polifosfaţi prezintă dublă refracţie şi anizotropie a conductibilităţii electrice.

Polifosfaţii (atît cei cristalini cît şi sticlele Graham) în care raportul

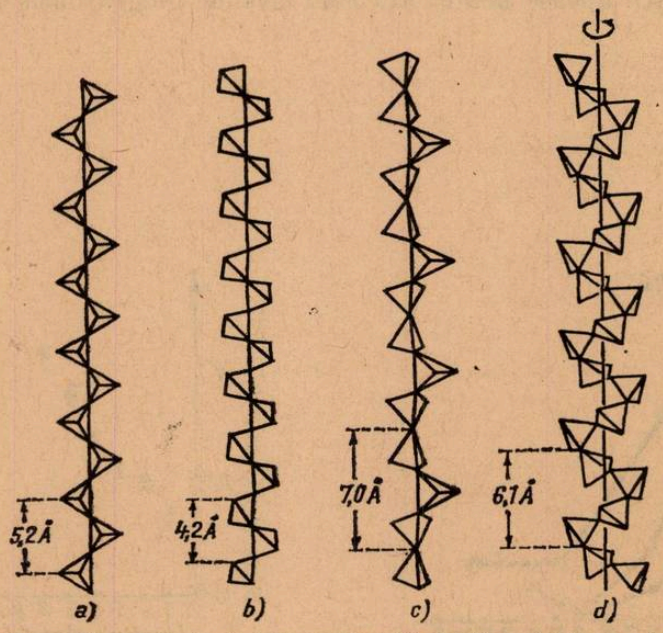
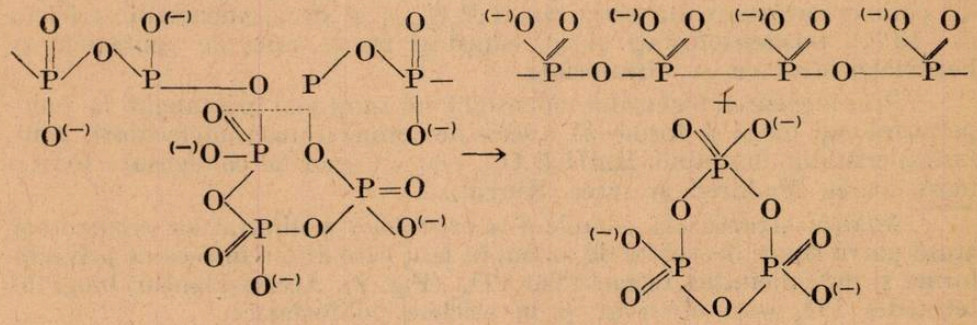


Fig. 8 Tipuri de lanţuri în polifosfaţii cistalini: (a) forma de temperatură joasă a $(LiPO_3)_x$; (b) $(RbPO_3)_x$; (c) forma de temperatură înaltă a sării Maddrell $(NaPO_3)_x$; (d) sarea Kurrol $(NaPO_3)_x$

Na :P este 1 :1 se descompun prin încălzire prelungită în ciclotrifosfat, produsul cel mai stabil termodinamic.

Acelaşi triciclofosfat se formează şi în soluţiile apoase ale sării Graham. Iniţial s-a considerat că în această reacţie are loc ruperea prin hidroliză a lanţului polifosfat, rupere care s-ar produce la capetele lanţului (6). Date mai noi din literatură stabilesc că aceste depolimerizări au mai degrabă caracterul unei rearanjări decît al unei hidrolize, cu ruperea lanţului la mijlocul lui. (7)



În mediu acid, polifosfaţii, la fel ca şi oglifosfaţii, suferă o degradare hidrolitică a lanţului. Un rol catalitic în această reacţie îl au şi aici o serie de cationi şi enzime.

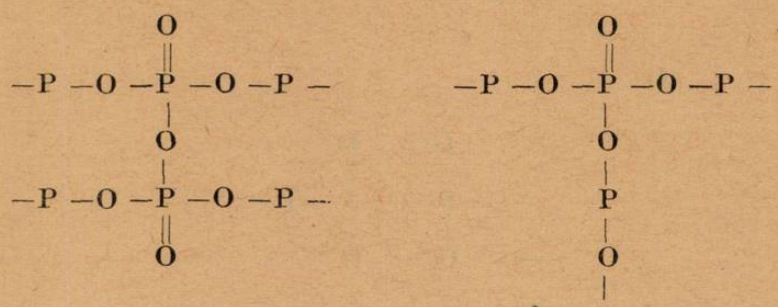
Polifosfaţii au o capacitate deosebită de a lega cationi cu sarcină mare, formînd precipitate solubile în exces de polifosfat; lanţurile polifosfatice au de asemenea proprietatea de a se lega sau de a se adsorbi pe suprafaţa unor cristale împiedicînd creşterea ulterioară a acestora. Pe aceste proprietăţi deosebite se bazează folosirea sării Graham ca schimbător de ioni, sau la epurarea apelor pentru cazanele de aburi. Proprietatea de a se adsorbi pe suprafaţa unor particule solide explică de asemenea, folosirea polifosfaţilor în sinteza unor detergenţi.

Ultrafosfaţi

Ultrafosfaţii, spre deosebire de ceilalţi fosfaţi condensaţi, conţin tetraedre PO_4 legate prin trei atomi de oxigen. În general, în aceşti fosfaţi raportul M^I :P este mai mic decît unitatea; cu toate acestea ultrafosfaţii apar şi în sarea Graham sau Kurrol pentru care raportul M^I : P este egal cu unitatea.

Ultrafosfaţii se obţin prin topirea amestecului de NaH_2PO_4 şi P_4O_{10} sau NH_2PO_4 şi H_3PO_4 la temperaturi mai mari de 350°C şi solidificarea în sticle a acestora.

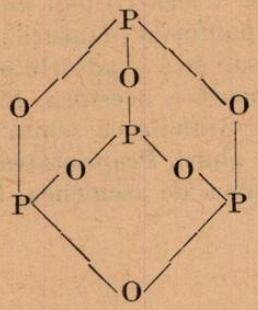
Se cunosc două tipuri de ultrafosfaţi în funcţie de poziţiile în care se face legarea anionilor PO_4:



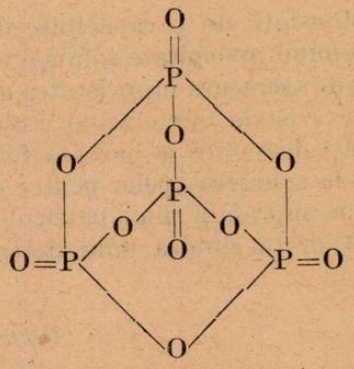
Spre deosebire de fosfaţii ciclici şi polifosfaţi, ultrafosfaţii sînt instabili în soluţie apoasă; ei hidrolizează foarte uşor în poziţiile în care apare ramificarea. Hidroliza ultrafosfaţilor este foarte rapidă şi duce la o descreştere paralelă a vîscozităţii şi pH-ului soluţiei. În contrast cu hidroliza legăturilor normale P—O—P din polifosfaţi şi fosfaţi ciclici, hidroliza ultrafosfaţilor este practic independentă de concentraţia soluţiei, pH, natura şi concentraţia sărurilor adăugate. Tendinţa accentuată de hidroliză a ultrafosfaţilor face cercetarea lor foarte dificilă.

Cele mai bine cunoscute sînt formele finale ale seriei de ultrafosfaţi — varietăţile de oxizi de fosfor. Dintre acestea trioxidul de fosfor şi forma

volatilă a pentoxidului de fosfor au structuri policiclice de tip urotropinic, bine studiate (8)

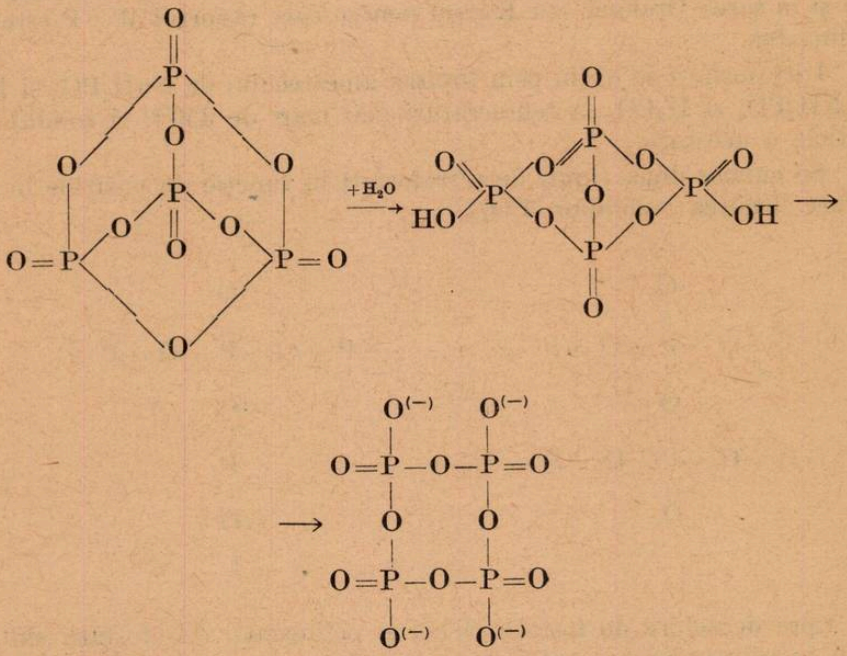


P_4O_6



P_4O_{10}

Oxidul de P(V), P_4O_{10}, reacționează foarte ușor cu apa formînd ciclotetrafosfat :



Molecula policiclică a P_4O_{10} este ușor distrusă de asemenea, de către amoniac, amine, apă oxigenată, fenoli și eteri.

Arsenții și arseniatofosfați condensați

Arsenul formează ca și fosforul sisteme condensate ciclice sau liniare. Stabilitatea și reactivitatea sistemelor de arseniați condensați este însă, deosebită de aceea a fosfaților condensați.

Această comportare deosebită se explică pe baza configurației arsenului (înveliș interior de 18 electroni) ca și a tendinței pronunțate a acestuia de a forma compuși cu cifra de coordinare șase.

Arseniații condensați se obțin prin deshidratarea arseniaților acizi. (Fig. 9). Produșii finali ai deshidratării sînt poliarseniați cu greutate

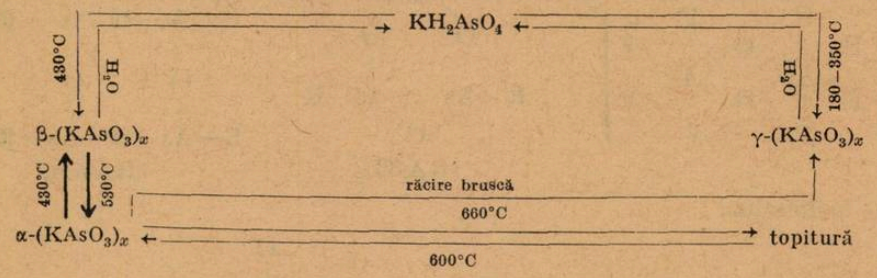
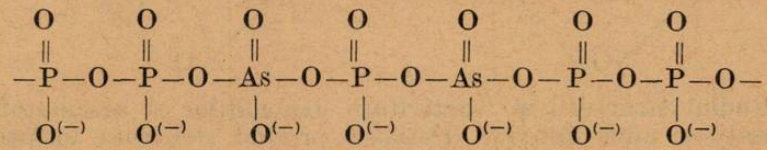


Fig. 9 Deshidratarea $KH_2AsO_4.H_2O$

moleculară mare, amestecuri de polimeri liniari și corespund sării Maddrell sau Graham (formula corectă $M^{I}_{n}\ H_2\ As_n\ O_{3n+1}$).

Poliarseniații cu lanțuri mai mari decît $n=2$ nu sînt stabili în soluție apoasă, fapt care face imposibil studiul lor în aceste condiții.

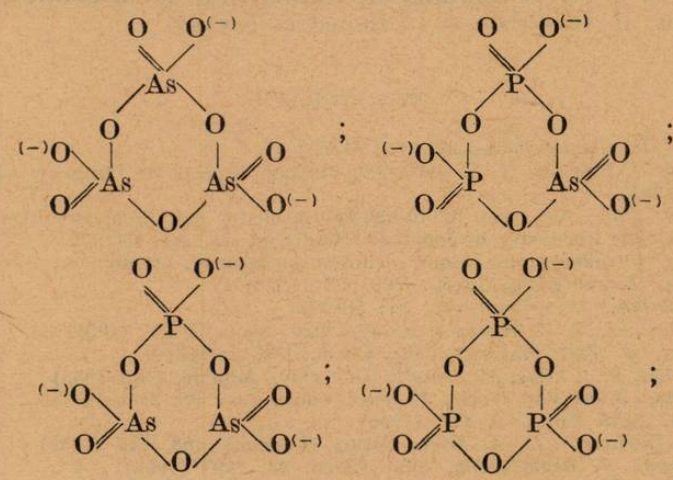
Prin topirea amestecului de NaH_2PO_4 și NaH_2AsO_4 și răcirea bruscă a topiturii se obțin sticle de poliarseniatofosfați cu anioni de tipul



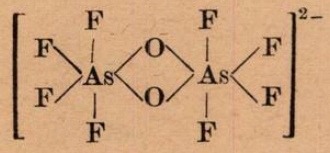
în care numărul de atomi de fosfor per atom de arsen depinde de temperatura de încălzire a amestecului inițial.

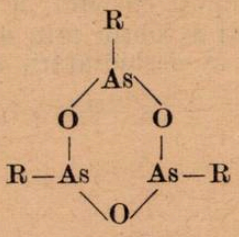
Poliarseniatofosfații sînt hidrolizați în soluție apoasă la monoarseniați și amestecuri de polifosfați a căror lungime de lanț depinde de raportul As :P din materialul inițial.

Formele β ale arseniaților (Fig. 9) și arseniatofosfaților condensați conțin cicluri de anioni de șase membri de tipul :

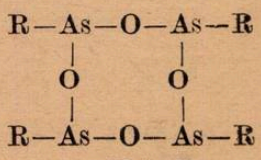


În literatura de specialitate sînt anunţate şi alte cicluri As—O de patru, şase şi opt membri :



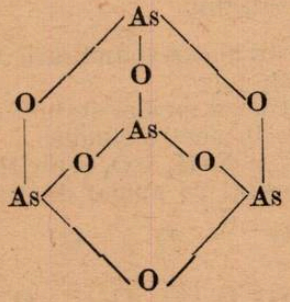


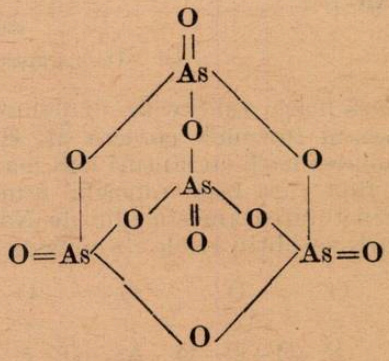
$(RAsO)_3$



$(RAsO)_4$

ca şi policicluri :





Studiul structurii şi reactivităţii arseniaţilor şi arseniatofosfaţilor condensaţi a adus lămuriri preţioase privind structura fosfaţilor condensaţi (10).

Fosfaţii şi arseniaţii condensaţi prezintă un interes deosebit atît din punct de vedere teoretic cît şi practic.

Importanţa teoretică este justificată de structurile foarte diferite realizate în aceste sisteme : structuri ciclice sau policiclice, polimeri liniari sau cu catene ramificate.

Proprietăţile fizice şi chimice deosebite ale fosfaţilor condensaţi permit folosirea lor ca schimbători de ioni sau dedurizanţi, în industria detergenţilor, în tăbăcărie şi în industria textilă.

BIBLIOGRAFIE

(1) *E. Thilo, Ж. Прикл химии* 29, 1621 (1956)
H. *J. Emeleus, J. S. Anderson*, Modern Aspects of Inorganic Chemistry, 336 (1961)
E. Thilo, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 4, 1 (1962)
(2) *I. Haiduc*, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, vol. 1 (1970)
(3) *I. Haiduc*, Introducere în chimia ciclurilor anorganice, (1960)
(4) *H. Grunze*, Z. anorg.allg. Chem., 296, 63 (1958)
(5) *C. E. Corbridge*, Acta Cryst. 13, 263 (1960)
(6) *R. J. Vanwazer, A. K. Holst*, J. Amer. Chem. Soc., 77, 287 (1955)
(7) *W. Wieker, E. Thilo*, Z. anorg. allg. Chem., 306, 48 (1960)
(8) *E. Cherbuliez, P. J. Leber, M. Schwarz* Helv. chim. Acta 36, 1189 (1953)
(9) *J. G. Riess, J. R. Van Wazer*, J. Amer. Chem. Soc., 88, 2166 (1966)
(10) *F. Liebau*, Acta Cryst. 9 811 (1956)
(11) *R. E. A. Westman, E. A. Scott*, Nature (London), 168, 740 (1951)
(12) *A. J. Grande, J. Beukenkamp*, Anal. Chem. 28, 1497 (1957)

SCRIEREA FORMULELOR LEWIS

N. VOICULESCU, Inst. Ch. Macrom. Iaşi

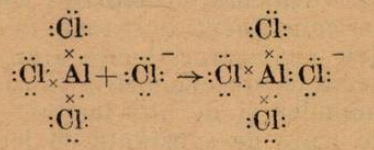
Reacţiile chimice nu au loc într-o manieră hazardată ci urmează o cale logică determinată de diferenţele intrinsece dintre substanţe. Multe din aceste diferenţe pot fi măsurate experimental şi date sub formă de constante, care servesc la prevederea produşilor de reacţie.

Într-o mare categorie de reacţii, ca cele care implică redistribuirea electronilor, cum sînt reacţiile acido-bazice Lewis, schimbările care au loc, ca urmare a producerii acestor reacţii, sînt determinate de împărţirea electronilor între reactanţi. De aceea, produşii de reacţie pot fi prevăzuţi cu uşurinţă prin scrierea corectă a formulelor chimice.

Cînd doi reactanţi A şi B împart o pereche de electroni, fiecare reactant trebuie să îndeplinească anumite caracteristici electronice : reactantul B trebuie să posede o pereche de electroni de nelegătură ; reactantul A trebuie să posede un orbital vacant, care poate fi acoperit de electronii de nelegătură din B.

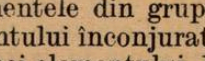
$$\underset{\text{bază}}{B:} + \underset{\text{acid}}{A} \rightarrow \underset{\text{aduct (produs de adiţie)}}{B:A}$$

Împărţirea unei perechi de electroni între doi reactanţi, în modul arătat mai sus, constituie formarea unei legături covalent-coordinative. După Lewis, orice substanţă deficitară de electroni, capabilă de a accepta o pereche de electroni este considerată acid şi orice substanţă bogată în electroni care împarte o pereche de electroni cu altă substanţă este considerată bază. Schimbările care au loc într-o reacţie acido-bazică pot fi reprezentate mai uşor dacă se scriu formulele care indică toţi electronii de valenţă ai fiecărui atom din reactanţi şi produşi, ca în ecuaţia



Punctele din ecuaţie reprezintă electronii de valenţă, adică acei din orbitele exterioare ale atomului sau ionului de clor. Pentru punerea în evidenţă a electronilor de valenţă ai aluminiului s-au utilizat cruciuliţe. Formulele care arată dispunerea electronilor de valenţă ca în ecuaţia de mai sus sînt denumite *formule Lewis*.

Simbolul Lewis pentru elementele din grupele principale ale sistemului periodic este simbolul elementului înconjurat de un număr de puncte sau cruciuliţe egal cu numărul grupei elementului. De exemplu, simbolurile Lewis pentru elementele din grupele principale IV, V, VI şi VII, perioada doua sînt :



În vederea prezicerii produşilor unei reacţii acido-bazice Lewis este necesar să cunoaştem care substanţă are o pereche de electroni de nelegătură şi care substanţă are un orbital vacant care să poată accepta aceşti troni. Această informaţie se obţine cu uşurinţă prin scrierea corectă a formulelor Lewis.

Scrierea formulelor Lewis este facilitată prin divizarea ei în următoarele trepte :

a. *Se determină dacă legăturile sînt în esenţă ionice sau covalente.* Ca o regulă generală, dacă diferenţa între electronegativităţile celor doi atomi, cum sînt atribuite în scara electronegativităţilor după Pauling, este mai mică decît 1,7 legătura între cei doi atomi are în esenţă caracter covalent. Dacă diferenţa este 1,7 sau mai mare, legătura are în esenţă caracter ionic. Deşi există excepţii, această regulă rămîne un criteriu util în stabilirea tipului de legătură. De exemplu, să scriem ecuaţia, utilizînd formulele Lewis, pentru reacţia dintre natriu şi clor. Moleculele de clor sînt biatomice şi cei doi atomi sînt uniţi printr-o legătură covalentă. Produsul de reacţie între natriu şi clor este NaCl. În scara electronegativităţilor se găseşte pentru clor 3 şi pentru natriu 0,9, care dau prin diferenţă 2,1. Valoarea diferenţei este mai mare decît 1,7, indicînd că produsul reacţiei (NaCl) este format din ioni ţinuţi în reţeaua cristalină prin forţe de atracţie electrostatice ; adică, legătura este în esenţă ionică. Ecuaţia reacţiei se poate scrie astfel

$$2Na^{\cdot} + \overset{\times\times}{\underset{\times\times}{\times Cl \times}}\overset{\times\times}{\underset{\times\times}{\times Cl \times}} \rightarrow 2(Na^{+} + \overset{\times\times}{\underset{\times\times}{\times}}\overset{\times\times -}{Cl\times})$$

Procedînd în aceeaşi manieră la reacţia dintre hidrogen şi clor se găseşte o diferenţă între electronegativităţile celor două elemente de 3 (Cl) — 2,1 (H) = 0,9. Această valoare este mai mică decît 1,7, ceea ce indică că atomii de hidrogen şi clor sînt uniţi printr-o legătură covalentă în molecula de HCl. Utilizînd formulele Lewis, ecuaţia reacţiei este

$$H\times H + :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \rightarrow 2H\times\ddot{Cl}:$$

b. *Se reprezintă formula structurală care să indice cum sînt legaţi atomii între ei.* După ce s-a determinat dacă legătura într-o substanţă este în esenţă ionică sau covalentă, următoarea treaptă este determinarea aranjamentului atomilor constituenţi în cea mai mică unitate a substanţei-molecula. În substanţele cu legături ionice aranjarea ionilor în reţeaua cristalină este determinată de stoechiometria substanţei, de raportul între razele cationilor şi anionilor şi de alţi factori.

Un număr foarte mare de substanţe cu legături covalente există ca molecule discrete sau ca ioni poliatomici. Dacă substanţa este una necaracterizată anterior, trebuie să i se stabilească structura prin metode fizico-chimice. Există totuşi cîteva principii de bază care pot servi ca ghid cînd încercăm să figurăm aranjarea atomilor într-o substanţă căreia i se cunoaşte formula moleculară.

1. Scheletul structural al unei substanţe a cărei molecule constă dintr-un singur atom al unui element şi doi sau mai mulţi atomi ai altui element va avea un singur atom în centrul structurii, iar ceilalţi se aranjează simetric în jurul lui şi nu se leagă unul de altul. De exemplu, $AsCl_3$ se reprezintă $Cl-As-Cl$ şi nu $As-Cl-Cl-Cl$ sau $Cl-As-Cl-Cl$. De

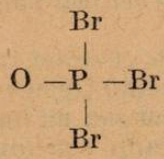
$$\begin{array}{c} \\ | \\ Cl \end{array}$$

asemenea PO_4^{3-} se reprezintă

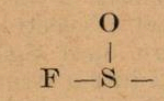
$$\left(\begin{array}{c} O \\ | \\ O-P-O \\ | \\ O \end{array}\right)^{3-}$$

şi nu $(O-O-P-O-O)^{3-}$

2. Dacă formula unei substanţe conţine doi sau mai mulţi atomi ai unui element şi doi sau mai mulţi atomi ai altor elemente, atomul central în scheletul structurii va fi elementul care are covalenţa cea mai mare. Covalenţa unui element este numărul de legături covalente pe care le poate forma elementul respectiv ca să-şi realizeze configuraţia electronică de opt electroni (octetul). Pentru elementele din grupele principale IV, V, VI, VII covalenţa este 8—N; unde N este numărul grupei elementului. Pentru elementele din grupele principale II şi III, covalenţa este dată, de obicei de numărul grupei. De exemplu, în oxibromura de fosfor ($POBr_3$), fosforul are covalenţa 8—5 sau 3, oxigenul 8—6 sau 2 şi bromul 8—7 sau unu. Deoarece fosforul are covalenţa cea mai mare el este atomul central în scheletul structural, care este



3. În cazul cînd în formula unei substanţe există doi atomi cu aceeaşi covalenţă maximă, atomul central este cel cu electronegativitatea mai mică sau este atomul capabil de o stare de oxidare superioară. În florura de tionil (SOF_2), atît sulful cît şi oxigenul au aceeaşi covalenţă, ambii fiind în grupa VI. Dar sulful are o electronegativitate mai mică decît oxigenul şi poate avea starea de oxidare maximă şase în H_2SO_4, în comparaţie cu oxigenul care de obicei are starea de oxidare — 2. Deci, sulful va fi atomul central în SOF_2



4. Atomii cîtorva elemente din sistemul periodic au proprietatea de a se uni între ei, proprietate denumită catenare. Atomii elementelor care au această proprietate sînt nesaturaţi din punct de vedere electronic, fiind capabili să formeze două sau mai multe legături covalente. În tabelul următor sînt date elementele din grupele principale ale sistemului periodic care sînt capabile de a forma catene:

perioada	III	IV	V	VI	VII
2	B	C	N	O	
3		Si	P	P	Cl
4		Ge	As	Se	Br
5		Sn	Sb	Te	I
6		Pb			

Pe baza acestei proprietăţi carbonul formează numeroşi compuşi care conţin şiruri lungi de atomi de carbon legaţi unul de altul prin legături covalente. Celelalte elemente nu se bucură de această proprietate în măsura în care se bucură carbonul. Aparent nu există o limită a numărului de atomi de carbon care pot fi uniţi împreună ca să formeze un compus cu un lanţ stabil, în schimb numărul de atomi dintr-un lanţ stabil de

siliciu este 6, în unul de germaniu 3. Abilitatea de catenare descreşte în grupa IV principală odată cu creşterea dimensiunilor atomilor. Această relaţie între proprietatea de catenare şi dimensiunea atomică se întîlneşte şi în cadrul celorlalte grupe care conţin elemente capabile de a forma catene.

În cele mai multe cazuri unde are loc catenarea ea se datorează formării de legături covalente între atomi asemănători. Tăria acestor legături determină stabilitatea relativă a compuşilor. Legătura C—C este cea mai puternică între atomi de acelaşi fel. Ea este de 83 kcal/mol în comparaţie cu 38 kcal/mol pentru legătura N—N, 33 kcal/mol pentru legătura O—O şi 51 kcal/mol pentru legătura S—S. În cîteva cazuri catenarea depinde aparent de formarea legăturilor covalent-coordinative între atomi identici. S-a găsit că acest tip de catenare este mai pronunţat între atomii mai mari decît între cei mai mici. Astfel,este mai uşor să preparăm I_3^- decît Br_3^-.

c. *Se determină numărul de electroni care să justifice formula.* Orice structură propusă pentru o substanţă trebuie să ţină cont de toţi electronii disponibili şi să indice dacă ei sînt sau nu implicaţi în legătură. Dacă toţi atomii constituenţi ai unei substanţe sînt din grupele principale, se aplică următoarele reguli.

1. Numărul de electroni disponibili dintr-o moleculă neutră este egal cu suma electronilor de valenţă ai fiecărui atom. De exemplu, electronii disponibili din H_3PO_4 sînt 3×1 pentru atomii de hidrogen, 5 pentru atomul de fosfor şi 4×6 pentru atomii de oxigen, dînd în total $3+5+24= = 32$ electroni.

2. Numărul de electroni care sînt socotiţi la anion include toţi electronii de valenţă ai atomilor constituenţi plus încărcarea ionului, în timp ce, electronii ce trebuiesc socotiţi la cation sînt obţinuţi prin scăderea sarcinii ionului din numărul total al electronilor de valenţă ai atomilor constituenţi. De exemplu, pentru ionul $S_2O_3^{2-}$ există $2 \times 6+3 \times 6+2=32$ electroni care trebuiesc localizaţi într-o structură Lewis, iar pentru NH_4^+ vor exista $4 \times 1+5-1=8$ electroni care trebuiesc distribuiţi în formula Lewis

d. *Se determină dacă au loc sau nu legături multiple.*

Fiecare element din grupele principale ale sistemului periodic reacţionează în aşa fel ca să-şi realizeze configuraţia electronică de 8 electroni, octetul. Astfel, în stare combinată, toate elementele din grupele principale cu excepţia hidrogenului, litiului, heliului şi borului au un octet (4 perechi) de electroni în orbita lor exterioară. Hidrogenul în legături covalente sau sub formă de ion în hidruri ca şi litiul în legături ionice, cere configuraţia heliului, un dublet (o pereche) de electroni în pătura exterioară. Borul şi beriliu nu formează cationi simpli.

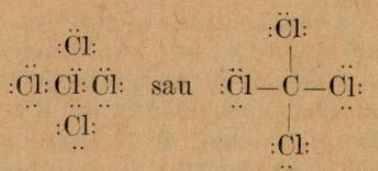
Dacă într-o substanţă sînt prezente mai multe elemente din grupele principale (cazul cel mai frecvent) regula octetului poate fi utilizată să determine dacă substanţa este saturată ; adică, structura conţine numai legături simple formate prin împărţirea unei perechi de electroni între doi atomi, sau structura este nesaturată, adică doi atomi sînt uniţi prin împărţirea a două sau trei perechi de electroni. Relaţiile care apar ca rezultat al aplicării regulei octetului pot fi rezumate şi ilustrate după cum urmează :

1. Numărul legăturilor dintr-o moleculă sau ion este mai mic decît numărul de atomi prezenţi. Aceste legături pot fi simple, duble, sau triple şi sînt reprezentate în felul următor :

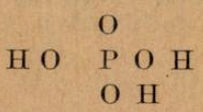
X :X sau X—X	X: :X sau X=X	X⁝⁝X sau X≡X
legătură simplă	legătură dublă	legătură triplă

Reprezentarea unei perechi de electroni printr-o liniuță, cum este arătat în formulele din dreapta, este cel mai des întîlnită.

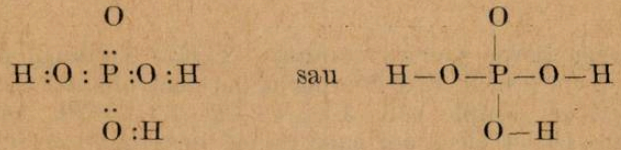
2. Numărul de electroni necesari pentru o moleculă sau ion care nu conține hidrogen și are numai legături simple este egal cu 8 pentru fiecare atom sau ion din moleculă minus doi electroni pentru fiecare legătură. Astfel, pentru CCl_4, care conține numai legături simple, numărul de electroni disponibil trebuie să fie $5 \times 8 - 4 \times 2$, care dă un total de 32 electroni. Numărul electronilor de valență în CCl_4 este $4 + 4 \times 7 = 32$. Fiindcă numărul de electroni cerut și utilizabil este același, structura Lewis a CCl_4 este



3. Numărul de electroni pentru o structură care conține hidrogen și are numai legături simple este calculat ținînd cont de faptul că hidrogenul formează un dublet și nu un octet electronic. De exemplu, numărul de electroni necesari pentru H_3PO_4, dacă există numai legături simple, este de 2 pentru fiecare atom de hidrogen ($2 \times 3 = 6$), plus 8 pentru fiecare atom adițional ($8 \times 5 = 40$), minus 2 pentru fiecare legătură ($7 \times 2 = 14$), care dă un total de $6 + 40 - 14 = 32$ electroni. Numărul de electroni de valență este $3 \times 1 + 5 + 4 \times 6 = 32$, astfel că toate legăturile sînt simple. Aranjarea atomilor în H_3PO_4 este

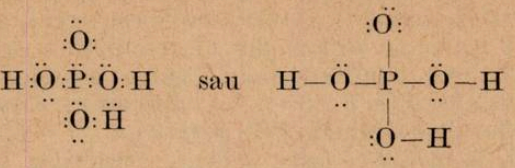


Fosforul, cu covalența cea mai mare ($8 - 5 = 3$), este în centru, hidrogenul cu covalența unu, poate fi legat numai de un atom, oxigenul cu covalența $8 - 6 = 2$, se poate lega de doi atomi. Există 32 electroni care trebuiesc distribuiți corect în structura Lewis. Mai întîi de toate, cunoscînd că toate legăturile sînt simple, o pereche de electroni trebuie înserată între fiecare pereche de atomi.

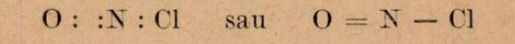


Această operație ține cont numai de 14 electroni, rămînînd $32 - 14 = 18$ electroni care sînt evident de nelegătură. Ei pot fi repartizați ținînd cont de regula octetului. Fiecare atom cu excepția hidrogenului va avea 8 electroni. În structura de mai sus, fiecare hidrogen are cîte 2 electroni și nu cere mai mult (este satisfăcut). Atomul de fosfor are 8 electroni distribuiți în legătură și de asemenea nu cere mai mult. Atomul de oxigen care nu este legat cu hidrogenul are 2 electroni legați și mai are nevoie de 6 electroni. Ceilalți trei atomi de oxigen au cîte 4 electroni distribuiți în legătură și mai au nevoie de 4 electroni. Numărul total de electroni puși în formula Lewis

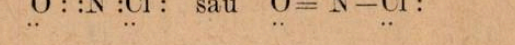
prin această operație este $6+4\times3=18$, exact numărul care mai trebuia adăugat. Formula Lewis completă pentru H_3PO_4 este:



4. Cînd numărul de electroni de valență este mai mic decît numărul cerut pentru o moleculă saturată, are loc formarea de legături multiple sau cicluri. Dacă există 2 electroni mai puțin decît sînt necesari pentru o structură cu legături simple, molecula sau ionul conține o legătură dublă sau are o structură ciclică. Un deficit de 4 electroni indică prezența a două duble legături sau a unei triple legături, fie o dublă legătură și o structură ciclică, sau o structură cu două cicluri. Structurile ciclice se întîlnesc cel mai adesea în cazul compușilor organici. Să scriem formula Lewis pentru NOCl. În acest compus numărul de electroni de valență este $5+6+7=18$. Numărul de electroni ceruți cînd ar exista numai legături simple este $3\times8-2\times2=20$. Există prin urmare un deficit de $20-18=2$ electroni, care indică prezența unei duble legături. Covalența normală a clorului este $8-7$ sau unu, a oxigenului $8-6$ sau 2 și a azotului $8-5$ sau 3. Deoarece azotul are covalența cea mai mare, el este atomul central în această structură. De asemenea azotul avînd covalența 3 el va forma trei legături cu ceilalți doi atomi: o legătură cu clorul, care are covalența unu și două cu oxigenul, care are covalența doi. Potrivit acestei concluzii putem scrie:

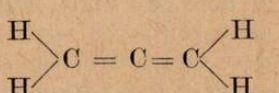


Șase electroni au fost distribuiți în cele trei legături, iar $18-6$ sau 12 electroni care au rămas și care sînt de nelegătură trebuie să fie distribuiți în așa fel încît fiecare atom să aibă octetul satisfăcut. În felul acesta 4 electroni sînt atribuiți atomului de oxigen, 2 atomului de azot și 6 atomului de clor. Formula Lewis petru NOCl este:

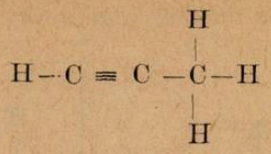


Să scriem formula Lewis pentru compusul C_3H_4. Numărul de electroni de valență este $3\times4+4\times1=16$. Numărul de electroni necesari pentru o moleculă cu legături simple este $3\times8+4\times2-6\times2=20$. Astfel, există un deficit de $20-16=4$ electroni care indică nesaturarea. Scheletul formulei trebuie să fie format din atomi de carbon legați unul de altul, în timp ce hidrogenul, care are covalența unu, poate forma numai legături simple cu carbonul. O dată stabilită nesaturarea, hidrogenii pot fi distribuiți conform regulei octetului. Deficitul de 4 electroni poate însemna:

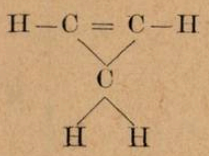
— două duble legături



— o triplă legătură



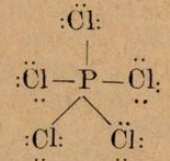
— o dublă legătură și un ciclu



— două structuri ciclice, care sînt imposibil de reprezentat cu trei atomi de carbon.

Potrivit geometriei formării moleculei, există o mică probabilitate ca formula ciclică să existe, din cauza tensiunii în ciclu. Celelalte formule sînt satisfăcătoare. Înainte de a alege una din ele trebuie să avem informații asupra reactivității lor chimice.

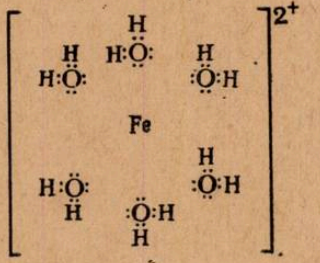
5. Cînd numărul de electroni de valență este mai mare decît cel cerut de regula octetului pentru o moleculă sau un ion, excesul de electroni se atribuie atomului central. De exemplu, structura Lewis pentru PCl_5 se determină în felul următor : numărul de electroni de valență este $5+5\times7=40$, iar numărul de electroni cerut pentru o structură cu legături simple ar trebui să fie $6\times8-5\times2=38$. Există un exces de 2 electroni de valență, care sînt atribuiți atomului central și formula Lewis pentru PCl_5 este

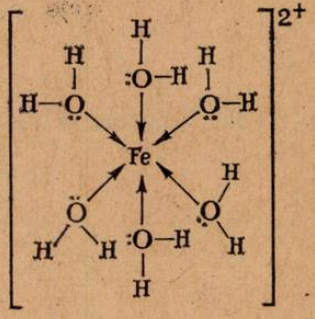


În acest caz, fosforul nu ascultă regula octetului deoarece are 10 electroni în orbita exterioară.

6. Numărul de electroni disponibili în substanțele care conțin atomi ai elementelor din subgrupele secundare este mult mai dificil de calculat. Aceste elemente formează mulți complecși, de exemplu $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, în care atomul central depășește cu mult regula octetului. În acest caz, se aplică regula numărului atomic efectiv, care indică că atomul central va avea în jurul lui un număr egal, sau aproape egal, de electroni cu cel al gazului nobil cel mai apropiat. De exemplu în $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, fierul are 24 de electroni. Din cei 26 de electroni ai fierului 2 sînt îndepărtați pentru formarea Fe^{2+}. Prin formarea a șase legături coordinative cu șase molecule de apă fierul bivalent cîștigă 12 electroni și are în total $24+12=36$ electroni, adică atinge configurația electronică a gazului nobil următor-kriptonul. În acest caz există o bună concordanță cu numărul atomic efectiv. Formula Lewis pentru complex poate fi scrisă în două feluri. Una în care electronii se reprezintă prin puncte și alta în care legăturile covalente

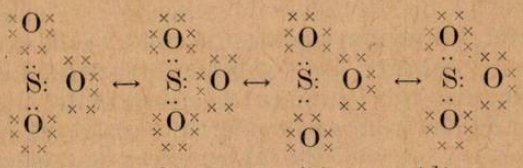
sînt reprezentate prin liniuțe, cele covalent-coordinative prin săgeți care indică trecerea electronilor de la donor la acceptor și electronii de nelegătură prin puncte. Astfel, cele două formule Lewis pentru $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ sînt





7. Frecvent este posibil să găsim două sau mai multe structuri Lewis pentru un anumit compus, care diferă una de alta numai prin poziția unei perechi de electroni.

Posibilitatea anumitor structuri este asociată cu nesaturarea. De exemplu:



(a) (b) (c) (d)

Toate cele patru structuri sînt corecte și sînt considerate formule de rezonanță ale SO_3, relație indicată de săgețile cu dublu sens. Structurile de rezonanță se închid de obicei în paranteze patrate. Problema care se pune, este care structură are cea mai mare contribuție la caracteristicile chimice ale SO_3. Sau cu alte cuvinte, care structură este cea mai stabilă. Răspunsul poate fi ușurat prin aplicarea regulei octetului. În structurile a, b și c fiecare atom are octetul satisfăcut. Aceste trei structuri contribuie în mod egal la stabilirea rezonanței moleculei. Structura d, în care atomul de sulf nu are satisfăcut octetul, va contribui mai puțin. Regula octetului este un criteriu util pentru evaluarea stabilității relative a cîtorva forme de rezonanță. Există de asemenea conceptul de încărcare formală care este mult mai ușor înțeles prin aplicarea lui. Atomul de sulf în structura d împarte cei 6 electroni cu atomii de oxigen. Dacă electronii împărțiți sînt considerați ca fiind egal distribuiți între atomii legați sulful poate fi considerat că-i sînt „proprii" numai jumătate din electronii împărțiți. Această considerație conduce la numai 3 electroni pentru sulf. Atomul de sulf nu arată o încărcare cînd el are 6 electroni de valență ca în starea fundamentală. Prin urmare, dacă sulful are numai trei electroni în orbita de valență ca în structura d a SO_3 el poate fi considerat că are încărcarea 3^+. Astfel, numărul de electroni din starea fundamentală se poate realiza printr-un exces sau printr-un deficit de electroni pe un anumit atom. Încărcarea aparentă care rezultă este descrisă ca încărcare formală. Într-o moleculă neutră suma încărcărilor pozitive formale va fi

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

egală cu suma încărcărilor negative formale. În structura d, fiecare oxigen poate fi considerat că posedă 6 electroni de nelegătură plus un electron din perechea de legătură. În felul acesta se obţin 7 electroni pe atomul de oxigen care normal are 6 electroni de valenţă. Prin urmare, încărcarea formală pe oxigen în această structură este −1. Încărcarea formală pe toţi atomii de oxigen este −3 şi compensează încărcarea formală +3 de pe sulf. Calculul similar pentru structurile a, b şi c relevă că atomul de sulf în fiecare din aceste structuri are încărcarea formală +2. În fiecare din aceste structuri există un oxigen legat de sulf printr-o legătură dublă şi doi atomi de oxigen legaţi printr-o legătură covalent-coordinativă. Calculele arată că oxigenul dublu legat are încărcarea formală zero, iar ceilalţi doi oxigeni au încărcarea formală −1. Încărcarea formală totală pe moleculă este zero. Structurile cu încărcarea formală cea mai mică (pozitivă sau negativă) sînt totdeauna cele mai stabile. Potrivit acestui criteriu, structura d va fi cea mai puţin stabilă. Deşi structura d nu este preferată, ea nu poate fi ignorată cînd scriem structurile Lewis în scopul de a decide dacă sau nu o reacţie a acidului Lewis poate avea loc. Structura d este necesară pentru înţelegerea mecanismului de reacţie cînd SO_3 acţionează ca un acid Lewis puternic.

RECENZIE

Tratatul de chimie anorganică, volmul I **chimie generală** elaborat de profesorul dr. docent *Dumitru Negoiu* de la Facultatea de chimie a Universităţii din Bucureşti, prezintă dezvoltat materialul chimiei anorganice, la nivel superior, constituind un aport valoros al literaturii de specialitate în limba română. Autorul a fost condus în elaborarea acestei lucrări de necesitatea de a pune la dispoziţia specialiştilor din domeniul chimiei în general şi al chimiei anorganice în special, rezultatele obţinute atît în cercetarea ştiinţifică cît şi în industria chimică. Prin volumul de material cuprins, precum şi prin materialul bibliografic adus la zi, tratatul poate fi considerat drept unicul de acest fel apărut în domeniul chimiei anorganice în ţara noastră. Sînt expuse în cadrul a 24 capitole principalele noţiuni de chimie fizică, absolut indispensabile chimiei anorganice moderne. Aceste noţiuni sînt expuse în mod riguros, cu toate demonstraţiile necesare pentru a mări valoarea formativă a lucrării, dar în acelaşi timp într-un mod cît mai accesibil pentru a extinde în acest fel sfera ei de folosire.

În capitolele 1—3 se prezintă istoricul chimiei, obiectul şi poziţia chimiei în raport cu alte ştiinţe precum şi noţiunile generale privind stările de agregare ale materiei şi elementele chimice.

Metodele experimentale ale chimiei, metodele fizice şi chimice de analiză imediată şi sinteză constituie obiectul capitolului 4.

În capitolul 5 sînt tratate legile combinaţiilor chimice şi teoria atomo moleculară, iar în capitolul 6 sînt abordate problemele privind gazele ideale, teoria cinetică a gazelor, mecanica statistică şi gazele reale.

Capitolul 7 tratează pe larg despre masa atomică a elementelor. Sînt arătate metodele pentru determinarea masei atomice cu ajutorul legii lui Avogadro, cu ajutorul regulei Dulong-Petit, cu ajutorul legii izomorfismului şi sistemului periodic. Se tratează de asemenea valenţa elementelor, tipurile de formule chimice, nomenclatura combinaţiilor chimice şi calculele stoechiometrice.

În capitolul 8 al tratatului este prezentat sistemul periodic al elementelor, formarea lui, proprietăţile periodice şi neperiodice, utilizările acestui sistem. Capitolul 9 se ocupă cu structura atomilor şi a învelişului de electroni. Sînt prezentate modele de atomi elaborate de Rutherford Bohr, Sommerfeld, Russell şi Saunders, se dau noţiunile de mecanică cuantică şi se arată construcţia învelişului de electroni.

Capitolul 10 este consacrat studierii radioactivităţii şi nucleelor atomice. Se prezintă radioactivitatea naturală, teoria dezintegrărilor radioactive, familiile de radioelemente, izotopii, transmtuaţiile artificiale ale nucleelor, radioactivitatea artificială, particulele elementare şi final nucleul atomic. Legătura chimică formează subiectul capitolului 11. Se clasifică legăturile chimice şi se prezintă succesiv legătura ionică, covalentă, legătura de hidrogen, legătura prin forţe van der Waals şi legătura metalică. În capitolul 12 este abordată teoria rezonanţei, energia de rezonanţă şi clasele de compuşi în teoria rezonanţei. În capitolul 13 sînt tratate starea solidă şi cristalele. Sînt prezentate problemele legate de cristalografie, structura internă a cristalelor, tipurile de reţele cristaline, dimensiunile ionilor şi atomilor în cristale, izomorfismul, polimorfismul, cristalele ideale şi reale. Capitolul 14 se ocupă cu studiul proprietăţilor fizice şi structura moleculelor, polarizaţia electrică a materiei, proprietăţile magnetice ale moleculelor şi ionilor, precum şi spectrele moleculare.

Termodinamica chimică şi termochimia formează subiectul capitolului 15 al cărţii. Se prezintă principiul întîi al termodinamicii, termochimia, principiul al doilea şi principiul al treilea al termodinamicii, precum şi echilibrul termodinamic şi potenţialele termodinamice.

În capitolele 16, 17 şi 18 sînt prezentate starea lichidă, legea fazelor şi starea coloidală a materiei. Problema echilibrului chimic este tratată în capitolul 19. Se prezintă legea acţiunii maselor, echilibrul chimic în sisteme omgene gazoase, în sisteme omogene lichide şi în sisteme eterogene.

Capitolul 20 se ocupă cu studiul electrochimiei. Astfel se tratează despre electroliză, mobilitatea ionilor, conductibilitatea electrică a electroliţilor, forţa electromotoare a pilelor, termodinamica pilelor reversibile, potenţiale de electrod, oxidare şi reducere, fenomene de electroliză şi polarizare şi cinetica proceselor de electrod. În capitolul 21 este prezentată teoria acizilor şi bazelor. Sînt abordate aspecte legate de teoria disociaţiei electrolitice, teoria transferului de protoni, teoria sistemelor dizolvant, teoria electronică a acizilor şi bazelor, echilibrele protolitice, produsul de solubilitate, exponentul de hidrogen, hidroliza, neutralizarea.

Capitolul 22 se ocupă cu cinetica chimică. Sînt prezentate cinetica formală, teoria proceselor elementare, teoria stărilor de tranziţie, mecanismele de reacţie, atomii şi radicalii liberi şi reacţiile înlănţuite.

Capitolul 23 tratează despre fotochimie, legile ei, absorbţia luminii, fenomenele fotofizice, reacţiile fotochimice şi mecanismul reacţiilor fotochimice. Ultimul capitol 24 este rezervat problemelor de cataliză. Se prezintă cataliza omogenă, cataliza eterogenă şi teoriile acesteia, cum sînt teoria fizică, chimică, energetică, structurală şi teoria electronică.

Tratatul cuprinde o bibliografie bogată, adusă la zi.

Apariţia tratatului de chimie anorganică volumul I al prcfesorului doctor docent Dumitru Negoiu pune la dispoziţia chimiştilor un material valorors pentru întreaga activitate de formare şi pregătire a cadrelor necesare atît învăţămîntului, cît şi cercetării ştiinţifice fundamentale şi aplicative.

Dr. *DINU ZĂVOIANU*, Univ. Bucureşti

I. P. Informaţia c. 2138

Index 43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista
DE
FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL X

2

FEBRUARIE 1973
RFCABV 10(2) 41 – 80 (1973)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI – 45 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Pentru clasele speciale de fizică

Prof. *Dumitru Manda*, Giurgiu

1. Despre circuite electrice. Regimuri de funcționare. 41

Pe teme de metodică

Prof. *Mihai Mezinu*, Clung Moldovenesc

2. Cîteva observații asupra predării noțiunilor de „Inducție magnetică și permeabilitate magnetică" la anul III-liceu. 48

Prof. *Vasile Fey*, Cluj

3. Metoda problematizării și experiențele de laborator 51

Asist. *Octavian Petruș*, Iași

4. Erori de măsură și prelucrarea lor. 53

Asit. *Valeria Petrescu*, București

5. Transportul în soluții de electrolit. Mobilități. Numere de transport. 67

Conf. *M. Popovici* și colab.

6. Diferențierea derivatelor de petrol prin examenul fluorescenței. 73

Conf. dr. ing. *Ctin Peștiseanu*, București

7. „Expo 72" — practica și creativitatea în învățămînt 76

Recenzii

Dr. *Dinu Zăvoianu*, București

8. Recenzie la cartea „Reacții ale compușilor organici". 79

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof. **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ. **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof. **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

Seria A

Anul X nr. 2 februarie 1973

PENTRU CLASELE SPECIALE DE FIZICĂ

DESPRE CIRCUITE ELECTRICE. REGIMURI DE FUNCŢIONARE

Prof. *DUMITRU MANDA**

A. Elemente de circuit.

Sînt posibile multe definiţii pentru circuitul electric. Aşa de exemplu : un circuit electric reprezintă un ansamblu de dispozitive care produc sau consumă energie electrică, sau : un circuit electric reprezintă sistemul de medii prin care se poate stabili un curent de sarcini electrice, etc. Reţinem însă ca definiţie mai completă a circuitului electric, următoarea : O mulţime de elemente (de circuit) formează un sistem fizic numit circuit electric cînd sînt în interacţiune prin intermediul cîmpului electromagnetic.

Elementele de circuit electric sînt : rezistoarele, bobinele, condensatoarele şi sursele de t.e.m., caracterizate prin parametrii : rezistenţă (R), inductanţă (L), capacitate (C), respectiv t.e.m. (E). Elementele care generează energie electromagnetică se mai numesc surse de tensiune sau de curent electric, iar cele care consumă, folosesc, energia electromagnetică sînt numite receptoare electrice.

Mai multe elemente legate în serie formează o latură a circuitului. Punctul de legătură a mai multor laturi se numeşte nod. Un contur închis format din laturi ale circuitului se numeşte ochi de circuit (de reţea). Cea mai simplă reprezentare a unui circuit electric este cea dată prin fig. 1.

Elementele de circuit sînt ideale, dacă pot fi caracterizate prin cîte o singură mărime : t.e.m. (E) pentru surse de energie electromagnetică şi parametrii : rezistenţă (R), inductanţă (L), respectiv capacitate (C), pentru rezistor, bobină, respectiv condensator.

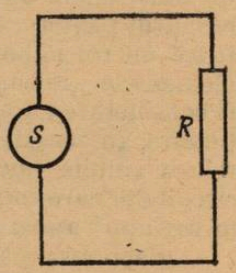


Fig. 1

Elementele de circuit reale, rezistorul, bobina şi condensatorul se caracterizează fiecare atît prin rezistenţă cît şi prin capacitate şi inductanţă ; orice element de circuit real este deci echivalent cu rezistoare, bobine şi condensatoare ideale, legate între ele. În general, conductoarele de legătură ale elementelor de circuit se consideră cu rezistenţa, inductanţa şi capacitatea (între conductorii de legătură şi pămînt sau chiar între conductori) neglijabile.

Parametrii circuitelor analizate mai frecvent sînt localizaţi, deci, în rezistoare, bobine şi condensatoare. Astfel de circuite sînt denumite circuite cu parametri concentraţi, spre deosebire de altele cu parametri uniform distribuiţi (de exemplu antenele de radio). În cazul în care circuitul

* Liceul I. Maiorescu, Giurgiu

cuprinde în afara rezistoarelor, bobinelor şi condensatoarelor şi tuburi electronice sau dispozitive semiconductoare el este denumit circuit electronic.

Elementele, respectiv circuitele electrice cu parametri constanţi în timp, care nu depind de tensiunile aplicate şi de curenţii stabiliţi, sînt denumite elemente, respectiv circuite lineare, pentru că ecuaţiile diferenţiale care descriu comportarea lor sînt ecuaţii lineare. Elementele, respectiv circuitele electrice cu parametri dependenţi de tensiunile aplicate şi curenţii stabiliţi, a căror comportare este descrisă de ecuaţii nelineare, se numesc elemente, respectiv circuite nelineare.

Lineare sînt în primă analiză elementele circuitelor oscilante (condensatoarele, bobinele, rezistoarele, cavităţile rezonante, transformatoarele şi orice alt element din circuit cu parametri independenţi de mărimea curenţilor sau tensiunilor aplicate. Nelineare sînt tuburile electronice cu vid sau cu gaz, dispozitivele semiconductoare şi în general orice element de circuit ai cărui parametri depind de mărimile tensiunilor aplicate şi ale curenţilor stabiliţi.

Trebuie înţeles că realizarea unei clasificări — în elemente de circuit lineare, respectiv nelineare este limitată şi relativă, pentru că un acelaşi element de circuit poate fi considerat ca linear sau nelinear în funcţie de regimul lui de funcţionare.

Un tub electronic, de exemplu, poate fi considerat cu o foarte bună aproximaţie ca linear, dacă funcţionează ca amplificator, cu un semnal aplicat la intrare cu o valoare cuprinsă între anumite limite. Dacă mărimea semnalului este importantă, tubul se comportă ca un element nelinear. O bobină cu miez de fier poate fi considerată ca element linear cînd funcţionează în regim permanent sinusoidal (alternativ) şi amplitudinea tensiunii (alternative) este suficient de mică. Cînd miezul este saturat, amplitudinea tensiunii aplicate fiind foarte mare sau cînd prin bobină se stabileşte un curent continuu, trebuie să se considere bobina drept un element nelinear de circuit.

Cu precizările făcute, clasificarea elementelor de circuit în lineare şi nelineare este utilă în studiul circuitelor şi al fenomenelor care au loc în ele. De observat că de multe ori se consideră ca linear elementul sau circuitul la care existenţa nelinearităţii şi efectele ei sînt neglijabile în regimul de funcţionare ales. De asemenea se consideră ca neliniar elementul sau circuitul pentru care în condiţiile respective de funcţionare, nelinearitatea joacă un rol important. În categoria elementelor lineare pot fi incluse şi elementele „linearizate" adică elemente care deşi nelineare de fapt, pot fi considerate cu aproximaţie ca lineare în jurul punctelor statice de funcţionare. În această „aproximaţie" metodele de calcul ale circuitelor lineare, relativ simple, pot fi utilizate şi în cazul circuitelor „linearizate", adică al circuitelor care conţin tuburi electronice sau tranzistoare, care funcţionează în regimuri aproximativ lineare.

Separarea elementelor de circuit în clasele corespunzătoare rezistenţelor, inductanţelor, capacităţilor şi legarea directă a acestora de piesele (radio) respective-rezistor, bobină, condensator- nu este întotdeauna suficient de corectă. O piesă oarecare în mod riguros nu are caracter exclusiv de rezistenţă, de inductanţă sau capacitate. Aceste caracteristici coexistă simultan şi trecerea uneia din piese într-una dintre clase se poate face numai în măsura în care, în condiţii reale de funcţionare, caracterul corespunzător acestei clase este preponderent. De exemplu un rezistor este „rezistenţă" numai în măsura în care în domeniul unor frecvenţe de lucru, ca-

racterul rezistiv este preponderent, adică în măsura în care elementele reactive parazitare (capacitatea dintre capetele ei, inductanța firelor de conexiune) nu joacă un rol important. Dacă se schimbă regimul de funcționare este posibilă modificarea substanțială a caracteristicii piesei. Dacă se folosește de exemplu un rezistor bobinat, odată că mărirea frecvenței de lucru caracterul inductiv poate deveni din ce în ce mai important, astfel încît la o valoare anumită a frecvenței să aibe preponderență numai inductanța.

Este deci necesară distincția clară între cele trei elemente idealizate de circuit — rezistența, inductanța, capacitatea — și piesele reale — rezistorul, bobina, condensatorul.

Regim de funcționare

Conectînd un circuit format dintr-o rezistență R și o inductantă L (sau o capacitate C) la o tensiune constantă U, curentul ce se stabilește variază exponențial de la valoarea zero la valoarea constantă U/R. Teoretic curentul atinge această valoare constantă după un timp infinit de lung de la momentul conectării, practic însă după cîteva secunde sau fracțiuni de secundă. Din momentul stabilirii valorii U/R, intensitatea curentului rămîne neschimbată dacă nu se produc alte modificări în circuit. Se spune, din acest moment, că circuitul se găsește în regim permanent, față de situația premergătoare numită regim tranzitoriu. Orice schimbare a tensiunii aplicate unui circuit, independent de felul în care este produsă această schimbare (conectare, deconectare, variație a valorii tensiunii) sau a elementelor circuitului, scurtcircuitarea sau introducerea în circuit a unui element nou duce la trecere de la un regim permanent la altul, printr-un regim tranzitoriu.

Dacă circuitului considerat nu i se aplică o tensiune exterioară — exemplu descărcarea unui condensator pe un rezistor și o bobină — regimul de funcționare se numește regim liber, în caz contrar regimul este un regim forțat.

Practica prezintă cazul cel mai frecvent de circuite lineare alimentate cu t.e.m. sinusoidale. Astfel de circuite se numesc circuite lineare care funcționează în regim permanent sinusoidal (toate circuitele alimentate de la rețeaua de curent alternativ monofazic sau trifazic pot intra în această categorie). Circuitele utilizate în electronică funcționează în regim permanent nesinusoidal.

Semnal și răspuns.

Un montaj electronic (sau electric) reprezintă un ansamblu de circuite electronice sau electrice realizate astfel încît funcționarea montajului să fie cea dorită. De multe ori piesele ansamblului pot fi grupate în anumite subansamble (de exemplu, un radioreceptor poate fi considerat ca fiind format din următoarele subansambluri: etaj amplificator de audiofrecvență (AJF), etaj amplificator de radiofrecvență (AIF), un etaj amplificator de frecvență intermediară, un demodulator — detector, un etaj oscilator și un etaj de alimentare).

Funcția subansamblului definește o anumită transformare calitativă sau cantitativă a energiei electromagnetice ce trece de la intrarea la ieșirea subansamblului respectiv. Din acest motiv de cele mai multe ori un circuit poate fi conceput ca avînd patru borne: două borne de intrare și două

de ieşire. Un astfel de circuit cu patru borne se numeşte quadripol şi se reprezintă schematic ca în figura 2. Dreptunghiul din figură simbolizează structura internă a quadripolului, de multe ori nefiind necesară precizarea acestei structuri, ci doar indicarea unor parametri globali ai quadripolului, determinaţi în anumite moduri la „intrare" şi „ieşire".

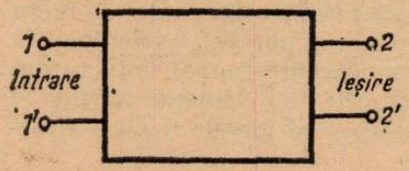


Fig. 2

Mărimea electrică aplicată la intrarea unui circuit se numeşte semnal, iar cea obţinută la ieşire reprezintă răspunsul circuitului. Adică un circuit electric *prelucrează* într-un anumit mod semnalul de la intrarea sa, redîndu-l la ieşire ca un răspuns, ale cărui caracteristici depind de caracteristicile semnalului şi de structura particulară a acestui circuit.

B. Legile circuitelor electrice.

Rezistorul este un element de circuit care produce o transformare ireversibilă a energiei electrice. Rezistorul se încălzeşte transformînd energia electrică în energie termică transmisă mediului înconjurător, fapt pentru care se spune că rezistorul este un element disipativ al circuitului. Relaţia curent — tensiune se scrie în cazul unui rezistor sub forma : $U_R = R \cdot i_R$ (1). Relaţia (1) se poate retranscrie : $i_R = G \cdot U_R$, unde $G = 1/R$ = conductanţă.

Capacitatea corespunzătoare unui condensator constituie un *rezervor* de energie electrică. Tensiunea de la bornele condensatorului de capacitate C, se poate scrie :

$$U_c = 1/C \int i_c \, dt = 1/C \cdot \int_0^t i_c \, dt + U_c(0). \qquad (2),$$

unde $U_c(0)$ simbolizează valoarea iniţială a tensiunii U_c, adică valoarea tensiunii la momentul $t = 0$. Relaţia (2) poate fi considerată ca o relaţie de definiţie a capacităţii C. Prin derivare, din (2) rezultă :

$$i_c = C \frac{dU_c}{dt} \qquad (2')$$

Inductanţa unei bobine reprezintă un al doilea tip de „rezervor" de energie şi anume de energie magnetică. La bornele bobinei tensiunea se scrie :

$$U_L = L \frac{di_L}{dt} \qquad (3)$$

Prin integrare se obţine :

$$i_L = \frac{1}{L} \int U_L \, dt = \frac{1}{L} \int_0^t U_L \, dt + i_L(0) \qquad (3')$$

unde $i(0)$ reprezintă valoarea iniţială , la momentul $t = 0$, a curentului.

Un circuit oarecare se obţine prin legarea în serie sau paralel a elementelor R, L, C. De exemplu circuitul din fig. 3 poate fi considerat ca fiind

format din două noduri a, b, şi trei laturi. Schematic circuitul din fig. 3 poate fi reprezentat prin fig. 4, din care rezultă că am putea considera circuitul iniţial ca fiind format din trei circuite, care nu sînt independente unul de

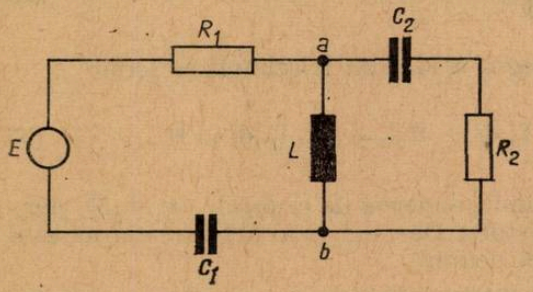


Fig. 3

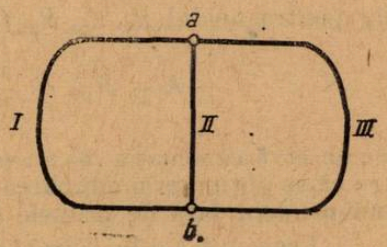


Fig. 4

altul (exemplu: circuitul format din latura I + II, circuitul format din laturile II + III şi cel format din laturile I + III) deoarece fiind date două din ele rezultă al III-lea. Sînt independente deci numai două circuite.

Pentru circuitele lineare se pot scrie cele două legi ale lui Kirchoff şi anume:

$\sum_{k=1}^{n} i_k = 0$ ca o consecinţă a legii conservării sarcinii electrice, $n =$ numărul de laturi care au o extremitate în nodul considerat;

$\sum_{k=1}^{N} U_k = 0$, ca o consecinţă a legii conservării energiei, unde U_k reprezintă tensiunea de la bornelor elementelor ce formează un ochi şi $N =$ numărul elementar ce formează ochiul.

Fiind dat un circuit electric se aleg arbitrar sensurile curenţilor prin laturi şi se scriu ecuaţiile lui Kirchhoff. Dacă soluţiile obţinute au valori pozitive pentru curenţi rezultă că sensurile alese arbitrar au fost, întîmplă-

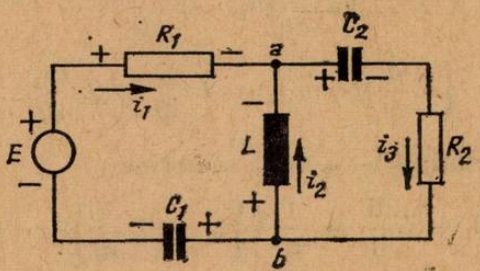


Fig. 5

tor, corect alese; dacă soluţiile ecuaţiilor dau pentru unii curenţi valori negative trebuie să se inverseze sensurile alese convenţional pentru aceşti curenţi.

Pentru circuitul din fig. 3 se aleg sensurile convenţionale pentru curenţi aşa cum arată fig. 5. Pentru ochiul R_1, L, C_1, alegînd sensul pozitiv sensul lui i_1, legea a II a lui Kirchhoff se scrie:

$$-E_a + R_1 i_1 - L\frac{di_2}{dt} + \frac{1}{C_1}\int i_1 dt = 0 \qquad (4)$$

Pentru ochiul L, C_2, R_2 putem scrie:

$$L\frac{\mathrm{d}i_2}{\mathrm{d}t}+\frac{1}{C_2}\int i_3\,\mathrm{d}t+R_2i_3=0 \tag{5}$$

iar pentru ochiul R_1, C_2, R_2, C_1, legea a II a lui Kirchhoff se scrie:

$$-E+R_1i_1+\frac{1}{C_2}\int i_3\,\mathrm{d}t+R_2i_3+\frac{1}{C_1}\int i_1\mathrm{d}t=0 \tag{6}$$

Se observă că ecuația (6) nu este independentă de ecuațiile (4) și (5), pentru că se obține prin adunarea acestora. Deci cel de al III-lea ochi nu este independent față de primele două ochiuri.

Legea a I-a a lui Kirchhoff pentru nodurile a și b conduce la ecuația unică: $i_1+i_2-i_3=0$, din care rezultă că nodurile a și b nu sînt independente.

Ecuația (4) poate fi scrisă sub forma:

$$\left(R_1+L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}+\frac{1}{C_1}\int\right)i_1-\left(L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)(i_1+i_2)=E$$

unde expresiile:

$$\left(R_1+L\frac{d}{\mathrm{d}t}+\frac{1}{C_1}\int\right)\text{ și }\left(L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)$$

trebuie considerate ca niște operatori, care acționează asupra mărimilor scrise imediat după ele. Adică:

$$\left(R_1+L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}+\frac{1}{C_1}\int\right)i_1=R_1i_1+L\frac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t}+\frac{1}{C_1}\int i_1\,\mathrm{d}t$$

$$\left(L\frac{d}{\mathrm{d}t}\right)i_1=L\frac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t}$$

$$\left(L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)(i_1+i_2)=L\frac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t}+L\frac{\mathrm{d}i_2}{\mathrm{d}t}$$

Ținînd seama de relația $i_1+i_2=i_3$, se obține:

$$\left(R_1+L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}+\frac{1}{C_1}\int\right)i_1-\left(L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)i_3=E \tag{7}$$

Ecuația (5) poate fi pusă sub forma:

$$-\left(L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)i_1+\left(R_2+L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}+\frac{1}{C_2}\int\right)i_3=0 \tag{8}$$

Ecuațiile (7) și (8) pot fi scrise mai restrîns sub forma:

$$\left.\begin{aligned}Z_{11}i_1+Z_{12}i_3&=E\\Z_{21}i_1+Z_{22}i_3&=0\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

unde prin comparație se obțin expresiile operatorilor Z_{11}, Z_{12}, Z_{21}, Z_{22}.

Dacă se scrie în loc de i_3, curentul i_2, din latura R_2C_2, se obține sitemul:

$$\left.\begin{aligned} Z_{11}i_1 + Z_{12}i_2 &= E \\ Z_{21}i_1 + Z_{22}i_2 &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Sistemul (10) este foarte simplu și ușor de generalizat pentru un circuit oarecare. Mărimea E din prima ecuație reprezintă tensiunea sursei, existente în primul ochi, iar Z_{11} are expresia: $Z_{11} = R_1 + L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{C_1}\int$, expresie în care intervin toate elementele din ochiul 1. Mărimea $Z_{12} = L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}$ conține elemente comune ochiului 1 și ochiului 2.

Pentru un circuit oarecare putem scrie

$$\left.\begin{aligned} Z_{11}i_1 + Z_{12}i_2 + \ldots\ldots\ldots Z_{1n}\, i_n &= E_1 \\ \vdots \\ Z_{k1}i_1 + Z_{k2}i_2 + \ldots Z_{kj}\, i_j + \ldots Z_{kn}\, i_n &= E_k \\ \vdots \\ Z_{n1}i_1 + Z_{n2}i_2 + \ldots\ldots\ldots + Z_{nn}\, i_n &= E_n \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Această reprezentare simbolică este totdeauna posibilă dacă se definesc și se determină corespunzător expresiile $Z_{11}, Z_{12} \ldots Z_{nn}$. De exemplu, dacă în sistemul (11) se presupune $i_2 = i_3 = \ldots = i_n = 0$ se obține ecuația $Z_{11}i_1 = E_1$, adică ecuația lui Kirchhoff pentru ochiul I. Expresia Z_{11} este deci în general de forma:

$Z_{11} = R_{11} + L_{11}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{C_{11}}\int$, unde R_{11}, L_{11}, C_{11} reprezintă elementele ochiului care se obțin prin condiția $i_2 = i_3 = \ldots i_n = 0$, adică prin întreruperea tuturor ochiurilor independente, cu excepția ochiului I.

Pentru circuitul din fig. 3 prin întreruperea ochiului R_2C_2L, se obține circuitul din fig. 6 pentru care se poate scrie:

$$R_1 i_1 + L\frac{\mathrm{d}i_1}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{C_1}\int i_1 \mathrm{d}t = E, \text{ sau}$$

$$\left(R_1 + L\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{C_1}\int\right) i_1 = E_1$$

ceea ce conduce la expresia „coeficientului" Z_{11}, stabilită anterior.

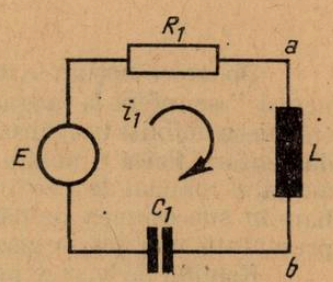


Fig. 6

Analog se determină semnificația „coeficientilor" $Z_{22}, Z_{33}, \ldots Z_{jj}$.

$$Z_{jj} = R_{jj} + L_{jj}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{C_{jj}}\int,$$

simbolurile R_{jj}, L_{jj}, C_{jj} exprimînd elementele ochiului j, obținut din circuitul dat prin întreruperea tuturor celorlalte ochiuri, adică $i_j \neq 0$ și $i_1 = i_2 = \ldots = i_n = 0$. De exemplu, semnificația expresiei Z_{21} poate fi obținută din sistemul (11), dacă se presupune $i_1 \neq 0$ și $i_2 = i_3 = \ldots i_n = 0$. Avem astfel:

$Z_{21}i_1 = E_2$, ceea ce arată că expresia $Z_{21}\, i_1$ reprezintă tensiunea E_2 care apare în ochiul II atunci cînd acest ochi este întrerupt odată cu

ochiurile 3, 4, . . . n şi cînd prin ochiul I trece curentul i_1. Adică $Z_{21}i_1$ exprimă valoarea tensiunii care apare la bornele elementului de legătură dintre ochiul I şi ochiul II, în cazul în care ochiurile 2, 3, . . . n sînt întrerupte. Dacă în latura de legătură dintre ochiurile I şi II sînt prezente toate cele trei elemente din circuit (R_{21}, L_{21}, C_{21}) atunci:

$$Z_{21} = R_{21} + L_{21}\frac{d}{dt} + \frac{1}{C_{21}}\int \text{ şi evident } Z_{21} = Z_{12}.$$

Mărimile i_1 i_2, . . . i_n din sistemul de ecuaţii (11) nu reprezintă curenţii din laturile circuitului, ci curenţii din ochiurile independente în care se poate descompune circuitul dat.

Pentru determinarea curentului dintr-o latură anumită trebuie să se însumeze algebric curenţii din ochiurile adiacente, care conţin această latură.

Cînd curenţii i_j, i_k din două ochiuri adiacente au acelaşi sens, termenul $Z_{jk}\, i_k$ din (11) are semnul plus şi semnul minus în caz contrar.

La scrierea ecuaţiilor lui Kirchhoff trebuiesc luate în consideraţie şi eventualele cuplaje magnetice dintre bobinele aflate în circuit. Tensiunea indusă într-o bobină fiind de forma: $U_M = M\frac{di}{dt}$, unde M reprezintă coeficientul de inducţie mutuală.

(Urmare în nr. viitor)

PE TEME DE METODICĂ

OBSERVAŢII ASUPRA PREDĂRII NOŢIUNILOR DE „INDUCŢIE MAGNETICĂ" ŞI „PERMEABILITATE MAGNETICĂ" LA ANUL III-LICEU

Prof. *MIHAI MEZINU*, Cîmpulung Moldovenesc

Deoarece noţiunile de „Inducţie magnetică" şi „Permeabilitate magnetică " se referă la magnetizarea substanţelor introduse în cîmp magnetic trebuiesc definite în strînsă legătură cu acest proces. Este vorba deci de o fundamentare fizică a acestor noţiuni, mai riguroasă decît aceea pe care o dă actualul manual de fizică pentru anul III de liceu. În acest sens o schimbare în succesiunea predării cunoştinţelor de electromagnetism, ca aceea prezentată mai jos, o găsesc nimerită.

Reluînd pe baza experimentală unele cunoştinţe din şcoala generală — ca acelea de: magneţi permanenţi, poli magnetici, ac magnetic, legea interacţiunii polilor magnetici — se observă că în jurul polului magnetic există un spaţiu limitat în care acesta acţionează asupra acului magnetic, numit cîmp magnetic.

Ca oricare cîmp (gravific, electrostatic) şi cîmpul magnetic este cunoscut dacă i se cunoaşte d stribuţia liniilor de cîmp, materializate cu ajutorul piliturii de Fe (spectrul magnetic) avînd sensul, convenţional stabilit, N→S, fiind închise, datorită inseparabilităţii polilor magnetici şi intensitatea în fiecare din punctele sale.

Prezența cîmpului magnetic este sesizată și în jurul conductoarelor parcurse de curent electric, reluînd experiența fizicianului danez, Hans Christian Oerstted (1820) și definind astfel, efectul magnetic al curentului electric.

În funcție de posibilități și de intuiția profesorului se pot realiza experiențe, care să confirme dependența intensității cîmpului magnetic într-un punct, de prezența unor anumite substanțe, mai ales a celor feroase numite și feromagnetice.

Se pune, firesc, problema comportării substanțelor introduse în cîmp magnetic și se elucidează, cel puțin parțial, ținîndu-se cont de structura internă a acestora, despre care elevii au un minim necesar de cunoștințe.

Ca oricare deplasare de sarcini electrice și mișcarea electronului în jurul nucleului atomic reprezintă un curent electric elementar, care produce un cîmp magnetic elementar (ipoteza magneților elementari, a lui André Marie Ampère). Cînd substanța nu este introdusă în cîmp magnetic, agitația moleculară face ca atît direcțiile cît și sensurile cîmpurilor magnetice elementare să fie cele mai diferite, acestea anulîndu-se prin compunere vectorială. La introducerea substanței în cîmp magnetic omogen are loc orientarea magneților elementari de-a lungul liniilor cîmpului magnetic exterior; fiind pe aceeași direcție și în același sens, cîmpurile magnetice elementare se adună, rezultînd pentru substanță un cîmp magnetic propriu. A avut loc procesul de magnetizare (polarizare magnetică) a substanței, astfel încît în interiorul acesteia, peste cîmpul magnetic exterior se suprapune cîmpul magnetic propriu, obținîndu-se un cîmp magnetic rezultant, indus, numit cîmp de inducție magnetică saupe scurt, inducție magnetică. Dacă crește temperatura corpului, se intensifică agitația moleculară, ajungîndu-se la situația în care cîmpul magnetic exterior nu mai poate menține ordinea distribuției magneților elementari, substanța pierzîndu-și proprietatea de a se magnetiza. Pentru fiecare substanță este caracteristică temperatura la care aceasta își pierde proprietățile magnetice, numită punct Curie.

Procesul magnetizării substanțelor poate fi caracterizat și cantitativ; pentru aceasta să facem unele notații:

$\vec{H}$ — intensitatea cîmpului magnetic exterior, abstracție făcînd de prezența oricărui mediu.

$\vec{M}$ — intensitatea cîmpului magnetic propriu, numită și intensitate de mangetizare; aceasta va depinde de $\vec{H}$ și de natura substanței: $\vec{M} = \chi\vec{H}$, în care χ este susceptibilitatea magnetică, ce caracterizează capacitatea substanței de a se magnetiza la introducerea în cîmp magnetic. Pentru substanțe omogene și izotrope este o constantă ce depinde de temperatură.

$\vec{B}$ — inducție magnetică.

În cazul vidului ($\chi = 0$), ar rezulta $B_0 = H$, relație valabilă în sistemul de unități specific electromagnetismului, CGS e. m, care tratează cel mai adecvat fenomenele electromagnetismului. In S.I. relația se complică luînd forma: $B_0 = \mu_0 H$, unde μ_0 este o constantă caracteristică vidului.

În cazul unei substanțe oarecare, $\chi \neq 0$ și în S.I. relația între $\vec{H}$, $\vec{M}$ și $\vec{B}$ este: $\vec{B} = \mu_0\vec{H} + \chi\mu_0\vec{H} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu\vec{H}$

unde, $\mu = (1 + \chi)\mu_0 = \frac{B}{H}$, arată de cîte ori cîmpul magnetic în prezența

substanței este mai intens decît în absența ei, deci capacitatea substanței de a permite magnetizarea, μ, se numește permeabilitate magnetică. Pentru vid și aproximativ pentru aer, valoarea permeabilității magnetice în S. I. de unități este: $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{H}{m}$, în plus, pentru fiecare substanță se poate defini permeabilitatea magnetică relativă: $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$, aceeași în oricare sistem de unități și egală cu unitatea, pentru vid. Rezultă că în S.I. vidul are o caracterizare analoagă oricărui alt mediu, iar realitatea fizică o reprezintă $\vec{B}$, nu $\vec{H}$.

După comportarea în cîmp magnetic substanțele se clasifică în:

1. *Diamagnetice*, care se magnetizează slab în sens contrar cîmpului magnetic exterior, au $\chi < 0$ și foarte mic (10^{-6}), iar $\mu_r < 1$, dar foarte apropiat de 1; gazele inerte, Bi, Au, Zn, Hg, majoritatea compușilor organici, etc.

2. *Paramagnetice*, care se magnetizează slab în același sens cu cîmpul magnetic exterior, au $\chi > 0$ și foarte mic (10^{-7}), $\mu_r > 1$ dar foarte apropiat de 1; metale alcaline, NO, NO_2, lantanidele, actinidele etc.

3. *Feromagnetice*, care se magnetizează puternic în același sens cu cîmpul magnetic exterior, au $\chi > 0$ și foarte mare, $\mu_r >> 1$; Fe, Ni, Co și aliajele lor. La acestea permeabilitatea magnetică este o funcție de H, iar reprezentarea grafică $B = f(H)$ nu este o dreaptă, ca în primele două cazuri, ci o curbă numită de histerezis.

Trebuie precizat că dimagnetismul este caracteristic tuturor substanțelor, reprezentînd opoziția acestora la acțiunea cîmpului magnetic exterior; la substanțele paramagnetice și cu atît mai mult la cele feromagnetice, diamagnetismul este anulat. La clasele cu program special, sau în cercurile teoretice de fizică, paramagnetismul și feromagnetismul se pot studia cu detalii, făcîndu-se cunoștință și cu feri și antiferomagnetismul.

În concluzie, intensitatea oricărui cîmp magnetic este caracterizată de inducția magnetică $\vec{B}$, mărime vectorială, tangentă la linia de cîmp în fiecare din punctele sale (pe această direcție acționează cîmpul în acel punct), în sensul liniei de cîmp; modulul inducției magnetice se definește ținînd cont de acțiunea cîmpului magnetic omogen asupra conductoarelor parcurse de curent electric (f.e.m.), iar unitatea $\left(\frac{Wb}{m^2}\right)$ ținînd cont de expresia fluxului inducției magnetice printr-o suprafață, pentru care se acceptă, ca unitate Weberul (1 Wb). Studiindu-se apoi cîmpurile magnetice produse de curenții liniari, circulari și solenoidali, se definește unitatea pentru permeabilitatea magnetică (H/m) denumind 1 Wb/A = 1 Henry = 1H.

Mi se pare acest mod de introducere a noțiunilor de „Inducție magnetică" și „Permeabilitate magnetică", în strînsă legătură cu realitatea fizică, mai accesbil elevilor, clarificînd și apariția permeabilității magnetice a vidului, diferită de unitate, ca urmare a construcției S.I. de unități.

METODA PROBLEMATIZĂRII LA EXPERIENȚELE DE LABORATOR

Prof. *VASILE FEY*, Cluj

Experiențele de laborator urmăresc mai multe obiective.

— Unul din scopuri este acela de a prezenta elevilor diferite substanțe, fenomene, pentru ca să le cunoască concret și astfel să rețină mai bine cele văzute, simțite : culoarea fenolftaleinei în mediu bazic, mirosul clorului etc. Acesta este însă numai un țel imediat, subordonat logicii interne a disciplinei predate și necesită o justificare suplimentară, de perspectivă. În principiu o experiență cît de frumoasă, poate să nu aibă nici un rost din acest punct de vedere.

— Un alt rol al experiențelor poate fi trezirea interesului elevilor pentru chimie ca disciplină și ca profesie și îndrumarea celor capabili în această direcție.

— Un alt scop al lucrărilor de laborator este formarea unor deprinderi : dexteritatea de a folosi utilajul, dezvoltarea atenției, a spiritului de observație, a deprinderii de a lucra cu răbdare, migală, grijă, cu precauție etc. Aceste deprinderi pot fi foarte folositoare în multe domenii ale vieții.

— Unul din obiectivele experiențelor de laborator poate fi și dezvoltarea gîndirii logice, a inventivității, a capacității de a se descurca în situații noi, problematice.

Acest aspect trebuie subliniat, căci poate acesta este scopul principal al procesului instructiv — educativ, deoarece *rezolvarea de probleme este modul de existență a gîndirii.*

O astfel de preocupare este numită cîteodată cu un termen prea pretențios — munca de cercetare a elevilor. Dar fiindcă rezolvarea problemelor nu este caracteristică numai muncii de cercetare, ci este o componentă majoritară a activităților omenești și deoarece este vorba de redescoperirea unor adevăruri deja cunoscute, cred că este mai just să vorbim despre procedeul problematizării la experiențele de chimie.

Acest procedeu nu este nou, este nouă doar tendința de a pune accent cît mai mare pe această latură a formării tinerei generații. Să dăm un exemplu de aplicare a acestei metode și să analizăm problemele care se ridică în legătură cu ea.

Instalăm un electrolizor I.M.D., îl umplem cu soluție de 50% KBr și NH_4OH concentrat, luate în proporție de 2 : 1.

Înainte de a porni reacția întrebăm pe elevi, ce părere au, ce se va întîmpla la electrozi. Ei vor răspunde că la catod se vor descărca ioni de H_3O^+ sau NH_4^+, în ambele cazuri se va degaja H_2. În ceea ce privește anodul, părerile vor fi diferite. Unii vor spune că se obține Br_2, alți că se va dezvolta O_2.

Discutînd problema, vom arăta, că dacă din soluții concentrate de NaCl se degajă Cl_2 la anod, cu atît mai mult este de așteptat ca aici să se depună Br_2, fiind mai puțin electronegativ. Totuși mediul alcalin, cu concentrație mai mare de OH^- pledează în favoarea dezvoltării oxigenului.

Avem deci două ipoteze, ambele posibile — între ele poate să decidă numai experiența.

Închidem circuitul : la anod se formează un gaz incolor. Se pare că au dreptate cei care au votat pentru O_2. Dar volumul gazului nu este jumătate din volumul hidrogenului, ci numai o treime. Se găsește și explicația :

o parte s-a consumat prin oxidarea electrodului. Totuşi, toate încercările de a identifica O_2 eşuează. Gazul respectiv nu este oxigen. Trebuie să respingem deci ipoteza pierderilor şi să acceptăm că volumele gazelor degajate sînt realmente în raport de 3 :1.

Gazele fiind în condiţii identice, conform legii lui Avogadro avem de 3 ori mai multe molecule de H_2, decît din celălalt gaz. Presupunînd că şi acela este biatomic, ajungem la concluzia că în timp ce s-au format trei molecule de H_2, s-a degajat o singură moleculă din celălalt gaz, deci atomii din care este format sînt trivalenţi. Dintre elementele din soluţie numai azotul este trivalent. Dar cum s-a format N_2, căci în soluţie nu există ioni N^{3-} care să fi migrat spre anod!

Explicaţia est următoarea : la anod se descarcă ionii Br^- şi se formează $2Br \rightarrow Br_2$, care la rîndul lui reacţionează cu NH_3 din soluţie $2NH_3 + 3Br_2 \rightarrow N_2 + 6HBr$. Desigur, acidul bromhidic formează NH_4Br cu excesul de NH_3 din soluţie. Această reacţie decurge foarte repede chiar la rece. Avem de a face cu un proces redox secundar şi problema este rezolvată, deoarece la 3 moli de Br_2 corespund tot 3 moli de H_2 şi un mol de N_2.

În raţionament am urmat o strategie incompletă, am identificat azotul numai prin excluderea altor posibilităţi şi nu prin dovezi directe, dar concluzia este destul de plauzibilă. La asemenea strategii recurgem foarte des în practică şi este bine să atragem atenţia elevilor asupra acestui raţionament.

Desigur, experienţa am fi putut s-o prezentăm şi invers, aşa cum se procedează de obicei.

Puteam să le explicăm elevilor că la electroliză au loc adesea şi reacţii secundare. Produşii electrolizei pot să reacţioneze cu substanţele din soluţie, de exemplu Br_2 cu NH_3. Scriem ecuaţiile, deducem teoretic că în aparat trebuie să se dezvolte 3 volume de H_2 la un volum de N_2. Apoi dăm indicaţii elevilor cum să lucreze pentru a demonstra practic cele afirmate. Procedînd astfel, realizăm multe scopuri : elevii fac cunoştinţă cu un fenomen electrochimic, lucrînd în mod practic îl reţine mai bine, munca poate fi interesantă, atractivă etc. etc.

Dar toată situaţia este artificială. În viaţă nu se demonstrează niciodată ceva cunoscut, eventual se decide asupra justeţei unei ipoteze plauzibile. În schimb se observă foarte des fenomene noi, care cer o explicaţie, se ivesc probleme concrete care trebuiesc rezolvate. În şcoală parcă totul este inversat şi de aceea îşi pierde farmecul, devine plictisitor. Prezentînd experienţele problematizat, acestea par elevilor mai atractive.

Concluzia se prezintă de la sine : să folosim cît mai mult acest procedeu.

Dar aceasta nu este aşa de simplu. Procedeul problematizării necesită mult timp. Experienţa amintită poate fi explicată şi efectuată prin metoda expunerii în 20 minute, prin procedeul problematizării discuţia poate dura pînă la o oră sau chiar mai mult. Merită atît timp? Merită, dar în prezent programele şi manualele nu ne permit o asemenea aprofundare într-o problemă. Sîntem obligaţi să ne grăbim, să parcurgem în goană un noian de informaţii fără nici o justificare.

Poate ar fi mai bine să se reducă programa, ca să avem timp să formăm gîndirea elevilor. Mai puţine exemple dar alese în mod judicios, analizate multilateral, aprofundat, temeinic, iar la baza studiului să stea munca independentă a elevului, eforturile sale proprii pentru a rezolva problemele date — aceasta este calea pe care ar trebui s-o urmăm.

Pînă cînd se va face o cotitură radicală în acest sens să căutăm să folosim totuşi metoda problematizării în limita posibilităţilor şi la clasă, dar mai ales la lecţiile facultative şi la cercurile de chimie, unde ne este cu putinţă să ne alegem mai judicios temele şi metodele de lucru şi unde avem elevi care manifestă un interes deosebit faţă de munca creatoare.

ERORI DE MĂSURĂ ŞI PRELUCRAREA LOR

Asit. *OCTAVIAN PETRUŞ*, Iaşi*

1. — Măsurători fizice. Măsurarea unei mărimi fizice este operaţia în urma căreia aflăm de cîte ori mărimea respectivă este mai mare (sau mai mică) decît o mărime de acelaşi fel, luată ca unitate de măsură. Nici o măsurătoare nu poate fi efectuată în mod absolut exact. Rezultatul măsurătorii conţine întodeauna o eroare. Dacă notăm cu x_0 — *valoarea adevărată* a mărimii respective şi cu x rezultatul măsurătorii, diferenţa :

$$x - x_0$$

se numeşte eroarea măsurătorii respective.

Erorile de măsură se împart în două clase mari : erori sistematice şi erori accidentale. În afară de acestea mai există posibilitatea apariţiei aşa numitelor erori grosolane. Erorile grosolane se datoresc calificării slabe a persoanei ce efectuează măsurătrile : fie neglijenţi sale, fie necontrolării permanente a tuturor factorilor esenţiali de care depinde măsurătoarea. Erorile grosolane se evită prin educarea experimentatorului de a fi atent la citiri, de a urma întocmai metoda de măsură, de a nota corect rezultatele. De regulă, repetarea măsurătorilor de către un alt observator care nu cunoaşte rezultatele primului, permite aproape întotdeauna depistarea erorilor grosolane.

2. Erori sistematice — sînt erorile care la repetarea măsurătorii se produc în acelaşi sens. Cu alte cuvinte eroarea sistematică : $\Delta x = x - x_0$ are întotdeauna acelaşi semn, plus sau minus. Ele sînt produse de factori ce acţionează în fiecare experienţă în acelaşi sens cu aceeaşi intensitate. Precizăm că este vorba de măsurători cu aceşlai aparat şi aceeaşi metodă de măsură. Există următoarele tipuri de erori sistematice :

a) *erori a căror provenienţă ne este cunoscută şi a căror mărime poate fi aflată în mod suficient de exact.* De exemplu, măsurăm lungimi cu o riglă metalică ce a fost gradată la 0°C. Măsurătoarea se face la temperatura camerei, de pildă la 24°C. Datorită dilatării, mărimea diviziunilor de pe riglă s-a modificat. Corecţia pentru dilatare se poate face exact, dacă cunoaştem coeficientul de dilatare äl riglei. Erorile sistemtice de acest tip pot fi eliminate făcînd corecţiile corespunzătoare.

b) *erori de provenienţă cunoscută, dar cu mărimea necunoscută.* Acestea sînt erorile date de instrumentele de măsură şi adesea sînt specificate prin *clasa de precizie a aparatului.* Clasa de precizie a aparatului este în-

---

* Facultatea de Fizică, Univ. Al. I. Cuza

scrisă de obicei pe instrumentele de măsură electromagnetice. De exemplu pe un voltmetru este indicată clasa 0,5. Aceasta înseamnă că indicațiile aparatului sînt corecte cu o precizie de pînă la 0,5% din toată scala aparatului. Dacă toată scala măsoară 100 V și are 100 diviziuni, 0,5% din tota scala aparatului reprezintă 0,5 10/0100=0,5 diviziuni, ceea ce corespunde unei precizii de 0,5 V, adică în măsurătorile cu instrumentul respectiv trebuie apreciate și jumătățile de diviziune. Clasele instrumentelor sînt cuprinse de obicei între 0,05 și 4. Pe instrumentele de măsură de mare precizie diviziunile sînt în concordanță cu clasa aparatului și nu are rost să se aprecieze și fracțiunile de diviziune. Uneori acest lucru nu se îndeplinește și trebuie apreciat pe scală un sfert de diviziune sau chiar o zecime de diviziune. De aceea trebuie să se analizeze pentru fiecare instrument în parte dacă are sens sau nu evaluarea fracțiunii de diviziune.

Erorile sistematice date de rigle, șublere, micrometre și alte instrumente se menționează chiar pe instrument. De pildă pe un șubler este indicată precizia de 0,1 mm. Aceasta înseamnă că eroarea sistematică maximă a sa este $\Delta x = 0{,}1$ mm, eroare ce trebuie considerată constantă pe toată scala aparatului.

Erorile sistematice de acest tip nu pot fi excluse în nici un mod; valoarea lor maximă este cunoscută. Dacă cu un șubler cu precizia de 0,1 mm s-a măsurat o lungime și s-a obținut de exemplu 13,20 cm, aceasta înseamnă că valoarea adevărată, l_0, a lungimii măsurate este cuprinsă între 13,19 cm, și 13,21 cm. Mai mult despre l_0 nu putem spune. Prin urmare în general se poate afirma : *Cu un instrument dat nu se pot face măsurători cu o eroare mai mică decît precizia instrumentului.*

Erorile sistematice legate de instrumentele de măsură trebuie să intre în scrierea finală a rezultatului măsurătorii.

c) *erori sistematice de proveniență necunoscută.* Sînt cele mai periculoase. Înlăturarea lor se face prin măsurarea aceleiași mărimi prin metode de măsură diferite. De obicei analiza acestui tip de erori sistematice face parte din munca de cercetare curentă a laboratoarelor de metrologie.

Presupunem că într-o măsurătoare am evaluat toate erorile sistematice măsurate prin eroarea sistematică x, adică am calculat toate corecțiile ce trebuiau făcute, am stabilit clasa de precizie a instrumentului de măsură, ne-am convins că nu există alte surse de erori sistematice. Totuși rezultatul este încă afectat de erori accidentale.

3. Erori accidentale. Se numesc accidentale erorile care la repetarea măsurătorii în aceleași condiții capătă și semnul plus și semnul minus. Apariția acestui tip de erori este condiționată de un număr foarte mare de factori, ce influențează fiecare cîte puțin rezultatul măsurătorii. La repetarea măsurătorii fiecare factor acționează cu altă intensitate, ceea ce conduce la rezultate distribuite de o parte și de alta a valorii adevărate.

Teoria erorilor accidentale se formulează în limbajul calculului probabilităților. Experimental se constată următoarele proprietăți ale erorilor accidentale.

— erorile accidentale pot lua o mare varietate de valori, ceea ce ne permite să admitem ipoteza naturală că erorile accidentale pot lua orice valoare de pe axa numerelor reale. Cu alte cuvinte admitem că eroarea accidentală este o *variabilă aleatoare continuă*, adică o mărime care în funcție de întîmplare ia valori pe axa numerelor reale.

— într-un număr foarte mare de măsurători erorile accidentale cu aceeași valoare, dar de semne contrare apar aproximativ de același număr de ori.

— erorile accidentale mai mici apar cu o frecvență mai mare decît erorile accidentale mari.

Aceste proprietăți formulate matematic stau la baza teoremei lui Leapunov din calculul probabilităților, care în ipoteza unui număr n de măsurători, foarte mare, $n \to \infty$, afirmă că erorile accidentale sînt caracterizate de *funcția de distribuție normală a lui Gauss* :

$$f(\xi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\xi}{2\sigma^2}} \tag{1}$$

unde ξ este eroarea accidentală :

$$\xi = x - x_0 \tag{2}$$

Constanta σ ce figurează în (1) se numește *standardul distribuției*. În teoria erorilor mărimea σ — cea mai importantă caracteristică a procesului de măsură — se numește *eroarea patratică medie*, sau prescurtat — *eroarea medie* a măsurătorii.

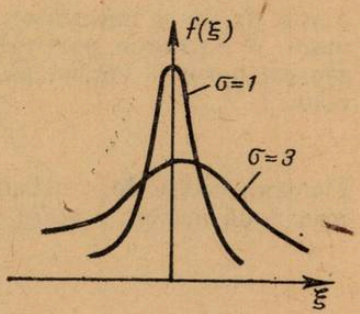


Fig. 1

Funcția de distribuție are semnificația unei *densități de probabilitate*, adică $f(\xi)\,d\xi$ reprezintă probabilitatea ca într-o măsurătoare rezultatul să aibă eroarea accidentală cuprinsă în intervalul ξ, $\xi + d\xi$. Graficul funcției $f(\xi)$ este dat în fig. 1 pentru două valori ale lui σ. Probabilitatea α ca eroarea să cadă într-un interval dat $(-\delta, \delta)$ este :

$$\alpha = \int_{-\delta}^{\delta} f(\xi)d\xi = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_{-\delta}^{\delta} e^{-\frac{\xi^2}{2\sigma^2}} d\xi \tag{3}$$

Făcînd substituția :

$$\frac{\xi}{\sigma} = t \tag{4}$$

obținem :

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} e^{-\frac{t^2}{2}}dt = \frac{2}{\sqrt{2\pi}}\int_{0}^{\varepsilon} e^{-\frac{t^2}{2}}\,dt \tag{5}$$

unde cu ε am notat mărimea :

$$\varepsilon = \frac{\delta}{\sigma} \tag{6}$$

Integrala $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{\varepsilon} e^{-\frac{t^2}{2}}\,dt$ se numește *integrala erorilor* și se notează $\operatorname{erf}(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{\varepsilon} e^{-\frac{t^2}{2}}\,dt$ (de la ercor function) ; se calculează prin metode aproximative și valorile lui erf ε sînt tabelate la fel ca și logaritmii. (vezi tabelul I în care sînt date valorile funcției 2 erf ε). *Eroarea patratică medie*, σ, are urmă-

toarea semnificație : 2σ este intervalul în care cad 68 % din erori. Într-adevăr punînd $\delta = \sigma$, $\varepsilon = 1$, din tabelul 1 găsim $\alpha = 0{,}68$

Probabilitatea α ca eroarea să cadă în intervalul $(-\delta, \delta)$ se numește *coeficient de încredere*; intervalul însăși $(-\delta, \delta)$ se numește *interval de încredere*.

Așadar, *eroarea accidentală este specificată prin două numere : valoarea însăși a erorii* δ (*sau intervalul de încredere* 2δ) *și coeficientul de încredere* α. Indicarea numai a valorii fără a ști coeficientul de încredere este lipsită de sens, căci nu putem aprecia calitatea măsurătorilor efectuate.

Cum am arătat mai sus rezultatele de pînă acum se referă la un număr infinit de mare de măsurători efectuate în aceleași condiții. Mulțimea lor infinită se mai numește și *ansamblul general normal*. În practică nu se efectuează un număr infinit de măsurători, ci se fac, să zicem, n măsurători :

$$x_1, x_2, \ldots\ldots, x_n$$

Acest șir de n măsurători, evident, poate fi privit ca o selecție întîmplătoare, o extracție particulară din măsurătorile ce formează ansamblul general normal. Făcînd alte n măsurători, avem o altă selecție, cu alte valori :

$$x_1', x_2' \ldots\ldots, x_n'$$

Fiecare selecție de n măsurători, în cele ce urmează, o vom caracteriza prin două mărimi : *media aritmetică* $\bar{x}$ definită ca :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i \tag{7}$$

și *dispersia* selecției σ^{12} definită ca :

$$\sigma^{12} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 \tag{8}$$

Cum pentru selecții diferite $\bar{x}$ și σ'^2 au valori diferite rezultă că atît media aritmetică $\bar{x}$ cît și dispersia σ'^2 sînt variabile aleatoare. În calculul probabilităților se arată că aceste două variabile aleatoare sînt caracterizate, respectiv, de următoarele densități de probabilitate :

$$f_2(\bar{x}) = \frac{\sqrt{n}}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{n(\bar{x}-x_0)^2}{2\sigma^2}} \tag{9}$$

$$f_3(\sigma') = \frac{n^{\frac{n-1}{n}}}{2^{\frac{n-3}{n}} \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \frac{\sigma'^{n-2}}{\sigma^{n-1}} e^{-\frac{n\sigma'^2}{2\sigma^2}} \tag{10}$$

Semnificația acestor densități este cea obișnuită. De pildă, $f_2(\xi)\mathrm{d}\xi$ reprezintă probabilitatea ca abaterea ξ a mediei aritmetice $\bar{x}$ de la valoarea adevărată x_0, $\xi = x - x_0$, să se afle în intervalul ξ, $\xi + \mathrm{d}\xi$. Comparînd (9) cu (1) constatăm că media aritmetică este distribuită normal cu standardul :

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \tag{11}$$

Pentru o selecție dată de n măsurători vom admite ipoteza naturală că cea mai apropiată valoare de cea adevărată este media aritmetică $\bar{x}$. *Coeficientul de încredere* α, pentru selecția dată, se definește ca fiind probabilitatea ca abaterea ξ a mediei aritmetice x, față de valoarea adevărată x_0, să se afle în intervalul de încredere $(-\delta, \delta)$. Conform relației (9) :

$$\alpha = \frac{\sqrt{n}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\delta}^{\delta} e^{-\frac{n\xi^2}{2\sigma^2}} d\xi \tag{12}$$

cu substituția :

$$\frac{\sqrt{n}}{\sigma} \xi = t \tag{13}$$

obținem :

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\varepsilon} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \tag{14}$$

unde :

$$\varepsilon = \frac{\delta\sqrt{n}}{\sigma} \tag{15}$$

adică coeficientul de încredere al selecției se obține cu aceeași relație (5) ca pentru distribuția normală, cu deosebire că în (6) σ se înlocuiește cu $\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$; mărimea $\sigma_{\bar{x}}$ se numește *eroarea medie a mediei aritmetice*. Într-o selecție ea joacă același rol ca standardul σ în ansamblul general normal.

Putem conchide că rezultatul celor n măsurători trebuie să-l scriem :

$$x = x \pm \delta \quad \text{cu coeficientul de încredere } \alpha \tag{16}$$

Coeficientul de încredere α se poate găsi din tabelul I pentru valoarea corespunzătoare ε, dată de (15). Ori în (15) figurează standardul σ ce caracte-

Tabel I

Valorile funcției $2\text{erf}\ \varepsilon = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\varepsilon} e^{-\frac{t^2}{2}} dt$

ε	α	ε	α	ε	α
0	0	1,2	0,77	2,6	0,990
0,05	0,04	1,3	0,80	2,7	0,993
0,1	0,08	1,4	0,84	2,8	0,995
0,15	0,12	1,5	0,87	2,9	0,996
0,2	0,16	1,6	0,89	3,0	0,997
0,3	0,24	1,7	0,91	3,1	0,9981
0,4	0,31	1,8	0,93	3,2	0,0986
0,5	0,38	1,9	0,94	3,3	0,9990
0,6	0,45	2,0	0,95	3,4	0,9993
0,7	0,51	2,1	0,964	3,5	0,9995
0,8	0,57	2,2	0,972	3,6	0,9997
0,9	0,63	2,3	0,978	3,7	0,9998
1,0	0,68	2,4	0,984	3,8	0,99986
1,1	0,73	2,5	0,988	3,9	0,99990
				4,0	0,99993

rizează ansamblul general normal. Pentru a afla σ, sau mai bine spus α, se folosesc două metode. În prima metodă, *metoda teoriei clasice a erorilor*, se face o anumită aproximație care este justificată pentru n mari ($n > 20$). A doua metodă, *metoda selecțiilor mici*, este riguroasă și o vom folosi în cazul unui număr mic de măsurători. Pentru n mari valorile lui α prevăzute de teoria riguroasă coincid cu valorile prevăzute de metoda teoriei clasice.

4. Metoda teoriei clasice a erorilor

Se calculează *așteptarea matematică* a dispersiei selecției, care se definește ca :

$$M\sigma'^2 = \int_0^\infty \sigma'^2 f_3(\sigma')\, d\sigma' \tag{17}$$

și reprezintă evident o medie a mărimii σ'^2, medie efectuată cu propria ei funcție de distribuție. În (17) înlocuim $f_3(\sigma')$ dat de (10) și efectuînd integrarea găsim :

$$M\sigma'^2 = \frac{n-1}{n}\sigma^2 \tag{18}$$

care este o relație între așteptarea matematică a dispersiei selecției σ'^2 și standardul σ al distribuției normale. În teoria clasică a erorilor se face ipoteza naturală potrivit căreia așteptarea matematică a dispersiei coincide cu dispersia însăși :

$$M\sigma'^2 \approx \sigma'^2 \tag{19}$$

Deci din (18) :

$$\sigma'^2 = \frac{n-1}{n}\sigma^2 \tag{20}$$

așa că ținînd cont de (8) putem evalua imediat standardul ansamblului general normal :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} \tag{21}$$

Relația (21) care ne dă standardul de distribuție în funcție de datele unui număr finit n de măsurători se numește *formula lui Bessel*. Cunoscînd σ putem afla eroarea medie a mediei aritmetice $\sigma_{\bar{x}}$:

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} \tag{22}$$

Coeficientul de încredere, ca valoarea adevărată să se afle în intervalul de încredere $(-\sigma_{\bar{x}}, \sigma_{\bar{x}})$, este egal conform tabelului I cu 0,68.

În concluzie, prelucrarea datelor experimentale în teoria clasică a erorilor constă în următoarele : se calculează media aritmetică a celor n măsurători ; se calculează standardul σ după formula lui Bessel ; se calculează $\sigma_{\bar{x}}$ după (22) ; se scrie rezultatul în forma :

$$x = \bar{x} \pm \sigma_{\bar{x}} \quad \text{cu} \quad \alpha = 0{,}68 \tag{23}$$

sau :

$$x = \bar{x} \pm \delta \text{ cu } \alpha = \ldots . \qquad (24)$$

unde α, coeficientul de încredere al selecției, se găsește din tabelul I în care se ia ε dat de (15) și σ de formula lui Bessel (21).

5. — Metoda selecțiilor mici. Distribuția lui Student.

Metoda selecțiilor mici este metoda riguroasă de calcul a coeficientului de încredere pentru ca mărimea adevărată x_0 să se afle în interiorul unui interval de încredere dat. Probabilitatea $f_1(\bar{x}, \sigma')\, d\bar{x}\, d\sigma'$ ca media $\bar{x}$ să se afle în intervalul $\bar{x}$, $\bar{x} + d\bar{x}$ și σ' în intervalul σ', $\sigma' + d\sigma'$ este evident produsul densităților de probabilitate respective, date de (9) și (10) cu $d\bar{x}\, d\sigma'$, căci probabilitatea evenimentului compus e produsul probabilităților evenimentelor elementare :

$$f_1(\bar{x}, \sigma')\, d\bar{x}\, d\sigma' = \frac{n^{\frac{n}{2}}}{\sqrt{\pi}\, 2^{\frac{n-2}{2}}\, \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \frac{\sigma'^{n-2}}{\sigma^n} e^{-\frac{n(\bar{x}-x_0)^2 + n\sigma'^2}{2\sigma^2}}\, d\bar{x}\, d\sigma' \qquad (25)$$

Introducem în locul variabilei $\bar{x}$ variabila aleatoare adimensională :

$$z = \frac{\bar{x} - x_0}{\sigma'} \qquad (26)$$

și găsim că densitatea de probabilitate $f_2(z, \sigma')$ satisface :

$$f_2(z, \sigma')\, dz\, d\sigma' = f_1(\bar{x}, \sigma')\, d\bar{x}\, d\sigma' = \frac{n^{\frac{n}{2}}}{\sqrt{\pi}\, 2^{\frac{n-2}{2}}\, \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \frac{\sigma'^{n-1}}{\sigma^n} e^{-\frac{n\sigma'^2(1+z^2)}{2\sigma}}\, dz\, d\sigma' \qquad (27)$$

Pentru a găsi densitatea de probabilitate a mărimii z este necesar ca în (27) să integrăm după toate valorile posibile ale lui σ' de la 0 la ∞. Se obține :

$$f_3(z)\, dz = \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\sqrt{\pi}\, \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} (1 + z^2)^{-\frac{n}{2}}\, dz \qquad (28)$$

Distribuția $f_3(z)$ se numește *distribuția lui Student*. Observăm faptul remarcabil că ea nu depinde de parametrii x_0 și σ ai ansamblului general normal, ci depinde doar de parametrii selecției, ce pot fi găsiți imediat.

Pentru utilizarea comodă a acestei distribuții în teoria erorilor se introduce o nouă variabilă aleatoare, tot adimensională :

$$u = z\sqrt{n-1} = \frac{\bar{x} - x_0}{\sigma'} \sqrt{n-1} \qquad (29)$$

Din (28) deducem densitatea de probabilitate pentru variabila aleatoare u :

$$s(u)\,du = \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\sqrt{\pi(n-1)}\,\Gamma\left(\frac{(n-1)}{2}\right)}\left(1+\frac{u^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{1}}du \qquad (30)$$

Tabelul II

Valorile funcției $S(k, n) = \dfrac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\sqrt{\pi\,(n-1)}\,\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \int_{-k}^{k}\left(1+\frac{u^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{2}} du$

k \ n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,1	0,063	0,071	0,073	0,075	0,076	0,077	0,077	0,077	0,078
0,2	0,126	0,140	0,146	0,149	0,151	0,152	0,153	0,154	0,154
0,3	0,186	0,208	0,216	0,221	0,224	0,226	0,227	0,228	0,229
0,4	0,242	0,272	0,284	0,290	0,294	0,297	0,299	0,300	0,302
0,5	0,295	0,333	0,349	0,356	0,362	0,365	0,368	0,369	0,371
0,6	0,344	0,391	0,409	0,419	0,425	0,429	0,433	0,435	0,437
0,7	0,389	0,444	0,466	0,478	0,485	0,490	0,493	0,496	0,498
0,8	0,429	0,492	0,518	0,531	0,540	0,546	0,550	0,553	0,556
0,9	0,467	0,537	0,566	0,581	0,591	0,597	0,602	0,605	0,608
1,0	0,500	0,577	0,609	0,626	0,637	0,644	0,649	0,653	0,657
1,1	0,530	0,614	0,648	0,667	0,680	0,687	0,692	0,697	0,700
1,2	0,558	0,647	0,684	0,704	0,716	0,725	0,731	0,736	0,739
1,3	0,583	0,677	0,716	0,737	0,750	0,759	0,765	0,770	0,774
1,4	0,605	0,704	0,744	0,766	0,780	0,789	0,796	0,801	0,805
1,5	0,626	0,727	0,769	0,792	0,806	0,816	0,823	0,828	0,836
1,6	0,644	0,749	0,792	0,815	0,830	0,839	0,846	0,852	0,856
1,7	0,672	0,769	0,812	0,836	0,850	0,860	0,867	0,872	0,877
1,8	0,677	0,786	0,830	0,854	0,868	0,878	0,885	0,890	0,895
1,9	0,692	0,802	0,846	0,870	0,884	0,894	0,901	0,906	0,910
2,0	0,705	0,817	0,861	0,884	0,898	0,908	0,914	0,919	0,924
2,1	0,717	0,829	0,873	0,896	0,910	0,920	0,926	0,931	0,935
2,2	0,728	0,841	0,885	0,907	0,921	0,929	0,936	0,941	0,945
2,3	0,739	0,852	0,895	0,917	0,930	0,939	0,945	0,950	0,953
2,4	0,749	0,862	0,904	0,926	0,938	0,947	0,953	0,957	0,960
2,5	0,758	0,870	0,912	0,933	0,946	0,959	0,965	0,968	0,966
2,6	0,768	0,878	0,920	0,940	0,952	0,959	0,965	0,968	0,971
2,7	0,774	0,886	0,926	0,946	0,957	0,964	0,969	0,973	0,976
2,8	0,782	0,893	0,932	0,951	0,962	0,969	0,973	0,977	0,979
2,9	0,788	0,899	0,937	0,956	0,966	0,973	0,977	0,980	0,982
3,0	0,795	0,905	0,942	0,960	0,970	0,976	0,980	0,983	0,985
3,2	0,807	0,915	0,951	0,967	0,976	0,981	0,985	0,987	0,989
3,4	0,818	0,923	0,958	0,973	0,981	0,986	0,989	0,991	0,992
3,6	0,828	0,931	0,963	0,977	0,984	0,989	0,991	0,993	0,994
3,8	0,836	0,937	0,968	0,981	0,987	0,991	0,993	0,995	0,996
4,0	0,844	0,943	0,972	0,984	0,990	0,993	0,995	0,996	0,997
4,2	0,851	0,947	0,975	0,986	0,991	0,994	0,996	0,997	0,998
4,4	0,857	0,952	0,978	0,988	0,992	0,995	0,997	0,997	0,998
4,6	0,864	0,958	0,981	0,990	0,994	0,996	0,997	0,998	0,998
4,8	0,869	0,960	0,983	0,991	0,995	0,997	0,998	0,999	0,999
5,0	0,874	0,962	0,985	0,992	0,996	0,998	0,998	0,999	0,999

De aici putem afla probabilitatea α ca u să fie cuprins în intervalul $(-k, k)$:

$$\alpha = S(k, n) = \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\sqrt{\pi(n-1)}\,\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \int_{-k}^{k} \left(1 + \frac{u^2}{n-1}\right)^{-\frac{n}{2}} du \qquad (31)$$

Mărimea $S(k, n)$ se numește *coeficientul lui Student*. Dacă ne referim la mărimea măsurată x, α reprezintă coeficientul de încredere pentru ca mărimea adevărată x_0 să se afle în :

$$\bar{x} - k\frac{\sigma'}{\sqrt{n-1}} < x_0 < \bar{x} + k\frac{\sigma'}{\sqrt{n-1}} \qquad (32)$$

k \ n	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	∞
0,1	0,078	0,078	0,078	0,078	0,078	0,078	0,078	0,078	0,078	0,078	0,078	0,080
0,2	0,155	0,155	0,155	0,155	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156	0,159
0,3	0,230	0,230	0,231	0,231	0,231	0,232	0,232	0,232	0,232	0,232	0,232	0,239
0,4	0,302	0,303	0,304	0,304	0,305	0,305	0,306	0,306	0,306	0,306	0,307	0,311
0,5	0,372	0,373	0,374	0,375	0,375	0,376	0,376	0,377	0,377	0,377	0,377	0,383
0,6	0,438	0,439	0,440	0,441	0,442	0,443	0,443	0,444	0,444	0,444	0,445	0,452
0,7	0,500	0,502	0,503	0,504	0,505	0,505	0,506	0,507	0,507	0,508	0,508	0,510
0,8	0,558	0,560	0,561	0,562	0,563	0,564	0,565	0,565	0,565	0,566	0,567	0,576
0,9	0,611	0,613	0,614	0,616	0,617	0,618	0,619	0,619	0,620	0,621	0,621	0,632
1,0	0,659	0,661	0,664	0,666	0,667	0,668	0,669	0,669	0,670	0,670	0,670	0,83
1,1	0,703	0,705	0,707	0,709	0,710	0,711	0,712	0,713	0,714	0,715	0,716	0,729
1,2	0,742	0,745	0,747	0,748	0,750	0,751	0,752	0,753	0,754	0,755	0,756	0,770
1,3	0,777	0,780	0,782	0,784	0,785	0,787	0,788	0,789	0,790	0,791	0,792	0,706
1,4	0,808	0,811	0,813	0,815	0,817	0,818	0,819	0,820	0,821	0,822	0,823	0,838
1,5	0,836	0,838	0,841	0,842	0,844	0,845	0,847	0,848	0,849	0,850	0,851	0,866
1,6	0,859	0,862	0,864	0,866	0,868	0,870	0,871	0,872	0,873	0,874	0,875	0,890
1,7	0,880	0,883	0,885	0,887	0,889	0,890	0,892	0,893	0,894	0,895	0,895	0,911
1,8	0,898	0,901	0,903	0,905	0,907	0,908	0,900	0,910	0,911	0,912	0,913	0,928
1,9	0,913	0,913	0,918	0,920	0,922	0,923	0,924	0,925	0,926	0,927	0,928	0,943
2,0	0,927	0,929	0,931	0,933	0,935	0,936	0,937	0,938	0,939	0,940	0,941	0,955
2,1	0,938	0,940	0,942	0,944	0,946	0,947	0,948	0,949	0,950	0,951	0,951	0,964
2,2	0,948	0,950	0,952	9,953	0,955	0,956	0,957	0,958	0,959	0,960	0,960	0,972
2,3	0,956	0,958	0,960	0,961	0,963	0,964	0,965	0,966	0,966	0,967	0,968	0,979
2,4	0,963	0,965	0,966	0,968	0,969	0,970	0,971	0,972	0,973	0,973	0,974	0,984
2,5	0,969	0,971	0,972	0,973	0,975	0,976	0,976	0,977	0,978	0,978	0,979	0,986
2,6	0,974	0,975	0,977	0,978	0,979	0,980	0,981	0,981	0,982	0,982	0,983	0,991
2,7	0,977	0,979	0,981	0,982	0,983	0,984	0,984	0,985	0,985	0,986	0,986	0,993
2,8	0,981	0,983	0,984	0,985	0,986	0,987	0,987	0,988	0,988	0,989	0,989	0,995
2,9	0,984	0,986	0,987	0,988	0,988	0,989	0,990	0,990	0,990	0,991	0,991	0,996

k poate fi ales arbitrar, deci (31) ne permite să găsim coeficientul de încredere ca valoarea adevărată să se afle într-un interval de încredere arbitrar ales. Egalitatea (31) este exactă. Pentru a o putea folosi este necesar să avem valorile integralei (31) în funcție de k, n. Integrala în cazul general nu se exprimă prin funcții elementare. Valorile ei calculate prin metode numerice sînt date în tabelul II. Dacă comparăm coeficientul de încredere calculat prin metoda teoriei clasice a erorilor și cel calculat prin metoda riguroasă a selecțiilor mici găsim că teoria clasică supraevaluează acest coeficient. Într-adevăr, luînd de exemplu $k = 1$, $n = 2$, folosind tabelul II găsim că probabilitatea ca $x_0 \in \left(\bar{x} - \frac{\sigma'}{\sqrt{n-1}}, \bar{x} + \frac{\sigma'}{\sqrt{n-1}} \right)$, este 0,5, în timp ce teoria clasică prevede 0,68. Supraevaluarea dată de teoria clasică este cu atît mai mare cu cît n este mai mic. De aceea se recomandă ca în cazul unor n mici să se folosească metoda selecțiilor mici.

În concluzie, în metoda selecțiilor mici de prelucrare a erorilor accidentale se procedează astfel:

— se calculează media aritmetică $\bar{x}$; se calculează σ'; se calculează $\frac{\sqrt{n-1}}{\sigma'}$; pentru un interval de încredere dinainte stabilit $(-\delta, \delta)$ se calculează $K = \delta \frac{\sqrt{n-1}}{\sigma'}$; din tabelul II se găsește coeficientul de încredere $\alpha = S(k, n)$; se scrie rezultatul final $x = \bar{x} \pm \delta$, cu coeficientul de de încredere α.

6. Numărul necesar de măsurători

Pînă acum am studiat separat erorile sistematice și cele accidentale. Măsurătorile efectuate cu un instrument dat, de obicei sînt afectate de ambele tipuri de erori: eroarea sistematică Δx și eroarea accidentală (δ, α) deci în general rezultatul măsurătorii, trebuie scris în forma următoare:

$$x = \bar{x} \pm \Delta x \pm \delta, \qquad \alpha = \ldots \tag{33}$$

Într-o măsurătoare cu un instrument dat, eroarea sistematică nu poate fi nici micșorată, nici eliminată. În schimb, cum rezultă din (11) eroarea accidentală poate fi micșorată prin mărirea numărului de măsurători. Astfel, repetarea măsurătorii are un sens profund: *se fac atîtea măsurători încît, cu un coeficient de încredere acceptabil, să se realizeze* $\delta \ll \Delta x$, adică, în final, rezultatul să fie afectat doar de eroarea sistematică. Cu alte cuvinte, repetarea măsurătorii permite ca mărimea fizică în chestiune să se măsoare cu o precizie egală cu precizia instrumentului. Se admit următoarele reguli de bază:

A) — *Dacă eroarea sistematică* Δx *este determinantă, adică* $\Delta x \gg \delta$. *este suficient să se efectueze o singură măsurătoare.*

B). *Dacă eroarea accidentală este determinantă, măsurătoarea trebuie efectuată de mai multe ori. Numărul de măsurători se alege în așa fel încît,*

eroarea accidentală să fie mai mică decît eroarea sistematică, astfel ca eroarea finală să fie eroarea sistematică. În practică se procedează astfel. Se stabileşte precizia instrumentului şi se găseşte Δx. Se măsoară mărimea respectivă de cîteva ori (4 — 5 ori). Se pot întîmpla două cazuri:

a) dacă în toate măsurătorile efectuate am obţinut aceeaşi valoare, conchidem că erorile sistematice sînt determinante şi aplicăm regula A.

Tabel III

Numărul necesar de măsurători

$\varepsilon = \frac{\delta}{s}$	α					
	0,5	0,7	0,9	0,95	0,99	0,999
1,0	2	3	5	7	11	17
0,5	3	6	13	18	31	50
0,4	4	8	19	27	46	74
0,3	6	13	32	46	78	130
0,2	13	29	70	100	170	280
0,1	47	110	270	390	700	1100
0,05	180	430	1100	1500	2700	4300
0,01	4500	1100	27000	38000	66000	110000

b) dacă am obţinut valori diferite înseamnă că erorile accidentale sînt dominante. Principial, numărul n de măsurători necesare pentru ca eroarea accidentală să fie δ şi coeficientul de încredere α, se pot afla din ecuaţia (31), care de fapt este o legătură implicită între n şi α, δ. Folosirea relaţiei (31) este însă incomodă şi de aceea s-au calculat tabele care dau n direct în funcţie de α şi ε unde $\varepsilon = \frac{\delta}{s_n}$ (vezi tabelul III), s_n fiind *eroarea medie patratică* a selecţiei:

$$s_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \tag{34}$$

Deci pentru a afla pe n trebuie să cunoaştem ε, care la rîndul său depinde de n prin s_n şi tabelul III ar părea inutilizabil. În practică însă vom face o estimaţie aproximativă a lui s_n, ca fiind jumătatea intervalului minim $2s$ în care sînt conţinute cele cîteva rezultate ale primelor măsurători efectuate. Astfel, devine posibil să calculăm ε, şi alegîndu-ne intervalul de încredere 2δ şi un coeficient de încredere α acceptabil, din tabelul III găsim aproximativ n de măsurători ce trebuie efectuat. Cît priveşte alegerea lui δ, se consideră o alegere bună:

$$\delta = \frac{\Delta x}{10} \tag{35}$$

însă e acceptabilă şi: $\delta = \frac{\Delta x}{3}$ sau chiar

$$\delta = \frac{\Delta x}{2} \tag{36}$$

Micşorarea erorilor accidentale este posibilă cu un număr rezonabil de măsurători numai dacă $\delta \leqslant 5\Delta x$.

Pentru $\delta > 5\Delta x$, numărul de determinări necesare devine colosal, adică practic imposibil de realizat şi în acest caz trebuie să se schimbe complet instrumentele de măsură sau chiar metoda de măsură.

În rezumat, pentru stabilirea numărului aproximativ de măsurători: se află eroarea sistematică Δx; se propune un δ astfel ca $\delta < \Delta x$; se fac cîteva măsurători şi se află intravalul minim $2s$ în care sînt conţinute; se calculează $\varepsilon = \delta/s$ şi din tabelul III, cu un coeficient de încredere acceptabil, se află n.

După aflarea numărului aproximativ de măsurători necesare, ele se efectuează, iar datele obţinute în funcţie de n se prelucrează fie prin metoda selecţiilor mici, fie prin metoda teoriei clasice a erorilor.

7. **Măsurători indirecte.** Pînă acum am studiat numai cazul aşa numitor *măsurători directe* în care mărimea fizică în chestiune se măsura prin comparaţie directă cu unitatea de măsură, de exemplu: măsurarea unei lungimi, a unui interval de timp. În fizică majoritatea măsurătorilor sînt *indirecte*, adică e vorba de măsurătoarea unei mărimi fizice u, funcţie de alte mărimi fizice x, y, z:

$$u = f(x, y, z) \tag{37}$$

Pentru comoditate am ales u funcţie doar de 3 variabile, însă toate rezultatele următoare sînt valabile şi pentru o funcţie de mai multe variabile. Problema care ne interesează este *găsirea erorii lui u cînd cunoaştem erorile mărimilor x, y, z.*

Pentru rezolvarea acestei probleme folosim calculul diferenţial. Fie x_0, y_0, z_0 valorile adevărate ale lui x, y, z şi u_0 — valoarea adevărată a lui u. Avem:

$$u_0 = f(x_0, y_0, z_0) \tag{38}$$

Dacă într-o măsurătoare am obţinut rezultatele x, y, z, erorile absolute ale lui x, y, z sînt $\Delta x = |x - x_0|$, $\Delta y = |y - y_0|$, $\Delta z = |z - z_0|$. Atunci eroarea absolută $\Delta u = |u - u_0|$ a funcţiei u este:

$$\Delta u = |f(x, y, z) - f(x_0, y_0, z_0)| \tag{39}$$

Amdiţînd că f este derivabilă — condiţie îndeplinită de mărimile fizice — şi că erorile sînt mici, în (39) dezvoltăm în serie Taylor după puterile lui $(x - x_0)$, $(y - y_0)$, $(z - z_0)$ şi reţinem doar termenii de ordinul I.

$$\Delta u \approx |df| = \left| \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x_0} (x - x_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{y_0} (y - y_0) + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{z_0} (z - z_0) \right| \leqslant$$

$$\leqslant \left| \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x_0} \right| \Delta x + \left| \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{y_0} \right| \Delta y + \left| \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{z_0} \right| \Delta z \tag{40}$$

Astfel că pentru u, putem considera ca *eroare absolută limită* mărimea:

$$\Delta u = |f'_x(x_0, y_0, z_0)|\,\Delta x + |f'_y(x_0, y_0, z_0)|\,\Delta y + |f'_z(x_0, y_0, z_0)|\,\Delta z \tag{41}$$

Împărţind ambii membri ai acestei egalităţi cu u_0 obţinem *eroarea relativă limită* a funcţiei u:

$$\frac{\Delta u}{|u_0|} = \left| \frac{f'_x(x_0, y_0, z_0)}{u_0} \right| \Delta x + \left| \frac{f'_y(x_0, y_0, z_0)}{u_0} \right| \Delta y + \left| \frac{f'_z(x_0, y_0, z_0)}{u_0} \right| \Delta z \tag{42}$$

relație ce se mai poate scrie :

$$\frac{\Delta u}{|u_0|} = \left|\left(\frac{\partial}{\partial x}\ln u\right)_{x_0}\right|\Delta x + \left|\left(\frac{\partial}{\partial y}\ln u\right)_{y_0}\right|\Delta y + \left|\left(\frac{\partial}{0z}\ln u\right)_{z_0}\right|\Delta z \quad (43)$$

Forma relației (43) ne arată că eroarea relativă limită se poate obține și în modul următor : se logaritmează (37) se face apoi diferențierea logaritmică și se trece la erorile absolute pe baza procedeului folosit în (40). Acest mod de lucru e comod în cazul cînd u se prezintă ca un produs sau un cît. Evident Δx, Δy și Δz, în relațiile (41) și (43), reprezintă erori individuale—abateri de la valorile adevărate într-o măsurătoare. Dacă x, y, z *sînt afectate doar de erorile sistematice* în fiecare măsurătoare, Δx, Δy, Δz capătă exact aceleași valori, așa că Δu va avea pentru fiecare măsurătoare aceeași valoare și putem conchide că *relațiile* (41) *și* (43) *ne dau erorile sistematice limită* ale mărimii u, cînd cunoaștem erorile sistematice ale mărimilor x, y, z. Dacă mărimile x, y, z, sînt afectate de erori accidentale situația se schimbă. De exemplu, după fiecare măsurătoare, Δx capătă o altă valoare, prin urmare și Δu va căpăta o altă valoare, așa că evident Δu dat de (41) nu poate fi considerat ca o măsură a erorii accidentale a lui u. În măsurătorile directe erorile accidentale se apreciau prin intervalul de încredere 2δ și coeficientul de încredere ε. Este natural ca erorile accidentale ale lui u să le apreciem tot prin aceleași mărimi. Există 2 metode de evaluare a erorilor accidentale ale lui u, una corespunde teoriei clasice a erorilor, cealaltă metodei selecțiilor mici.

a) *Metoda teoriei clasice a erorilor.*

Erorile accidentale ale mărimilor x, y, z se apreciază prin erorile medii ale mediilor aritmetice $\sigma_{\bar{x}}$, $\sigma_{\bar{y}}$ $\sigma_{\bar{z}}$. Calculul probabilităților arată că în condițiile teoriei clasice a erorilor. $\sigma_{\bar{u}}$, eroarea medie a mediei aritmetice $\bar{u}$, este dată de *legea propagării erorii medii.*

$$\sigma_{\bar{u}}^2 = (f'_x(x_0, y_0, z_0))^2\,\sigma_{\bar{x}}^2 + (f'_y(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}))^2\,\sigma_{\bar{y}}^2 + (f'_z(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}))^2\,\sigma_{\bar{z}}^2 \quad (44)$$

În concluzie rezultatul final se scrie :

$$u = \bar{u} \pm \sigma_{\bar{u}}, \quad \alpha = 0{,}68 \quad (45)$$

unde

$$\bar{u} = f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) \quad (46)$$

b) *Metodă selecțiilor mici.*

În acest caz în calculul probabilităților se demonstrează că eroarea accidentală a lui u, ce se caracterizează prin intervalul de încredere $2\delta = 2k\frac{\sigma'_u}{\sqrt{m-1}}$ și coeficientul de încredere $\alpha = S(k, m)$, unde m și σ'_u sînt date de relațiile următoare :

$$\ln m = \frac{[f'_x(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})]^2 \frac{\sigma'^2_x}{n_1 - 1}\ln n_1 + [f'_y(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})]^2 \frac{\sigma'^2_y}{n_2 - 1}\ln n_2 + [f'_z(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})]^2 \frac{\sigma'^2_z}{n_3 - 1}\ln n_3}{[f'_x(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})]^2 \frac{\sigma'^2_x}{n_1 - 1} + [f'_y(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})]^2 \frac{\sigma'^2_y}{n_2 - 1} + [f'_z(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})]^2 \frac{\sigma'^2_z}{n_3 - 1}} \quad (47)$$

$$\frac{\sigma_u'^2}{m-1} = [f_x'(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})]^2 \frac{\sigma_x'^2}{n_1 - 1} + [f_y'(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})]^2 \frac{\sigma_y'^2}{n_2 - 1} + [f_z'(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})]^2 \frac{\sigma_z'^2}{n_3 - 1} \quad (48)$$

Aici n_1, n_2 și n_3 reprezintă numărul de determinări efectuate asupra lui x, respectiv y și z, iar $\sigma_x'^2$, $\sigma_y'^2$ și $\sigma_z'^2$, sînt dispersiile soluțiilor respective (vezi relația 8).

În concluzie în metoda selecțiilor mici rezultatul se va scrie :

$$u = \bar{u} \pm k \frac{\sigma_u'}{\sqrt{m-1}} \quad \text{cu} \quad \alpha = S(k, m) \quad (48)$$

Cunoaștem acum modul de evaluare al erorilor sitematice și accidentale în măsurătorile indirecte. În practică are o mare importanță *problema inversă a teoriei erorilor sistematice* : care trebuie să fie erorile absolute ale argumentelor x, y, z ale funcției u, pentru ca eroarea relativă a lui u să nu depășească o anumită valoare $\Delta u/u_0$? Din punct de vedere matematic această problemă nu este determinată în mod univoc. Într-adevăr, conform relației (43) pentru a asigura o eroare relativă limită dată, $\frac{\Delta u}{u_0}$, putem da valori diferite erorilor absolute Δx, Δy, Δz.

Rezolvarea cea mai simplă a problemei inverse este dată de *principiul influențelor egale* : se presupune că fiecare din termenii

$$\left|\left(\frac{\partial}{\partial x} \ln u\right)_{x_0}\right| \Delta x ; \quad \left|\left(\frac{\partial}{\partial y} \ln u\right)_{y_0}\right| \Delta y ; \quad \left|\left(\frac{\partial}{\partial z} \ln u\right)_{z_0}\right| \Delta z \quad (50)$$

influențează la fel eroarea relativă limită $\frac{\Delta u}{u_0}$, deci :

$$\left|\left(\frac{\partial}{\partial x} \ln u\right)_{x_0}\right| \Delta x = \left|\left(\frac{\partial}{\partial y} \ln u\right)_{y_0}\right| \Delta y = \left|\left(\frac{\partial}{\partial z} \ln u\right)_{z_0}\right| \Delta z \quad (51)$$

adică :

$$\Delta x = \Delta y = \Delta z = \frac{\Delta u}{3u_0 \left|\left(\frac{\partial}{\partial x} \ln u\right)_{x_0}\right|} \quad (52)$$

De multe ori la rezolvarea problemei inverse, după principiul influențelor egale ne întîlnim cu cazul cînd erorile absolute date de (52) sînt așa de mici încît măsurarea lor cu instrumentele pe care le avem este practic imposibilă.

În aceste cazuri trebuie să ne abatem de la principiul influențelor egale și pe baza micșorării adecvate a unuia din termenii (50) să realizăm mărirea altuia.

În incheiere dăm un exemplu de rezolvare practică a problemei inverse. Trebuie să măsurăm cu o precizie de 3 % volumul V al unui cilindru cu raza r și generatoarea l. Volumul V este dat de formula :

$$V = \pi r^2 l \quad (53)$$

Logaritmăm (53) :

$$\ln V = \ln \pi + 2 \ln r + \ln l \quad (54)$$

Diferențiem :

$$\frac{dV}{V} = \frac{d\pi}{\pi} + 2\frac{dr}{r} + \frac{dl}{l} \tag{55}$$

Luăm valoarea absolută a relației (55) :

$$\left|\frac{dV}{V}\right| = \frac{\Delta V}{V} = \left|\frac{d\pi}{\pi} + 2\frac{dr}{r} + \frac{dl}{l}\right| \leqslant \frac{\Delta\pi}{\pi} + 2\frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta l}{l}$$

așa că eroarea relativă limită va fi :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta\pi}{\pi} + 2\frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta l}{l} \tag{56}$$

Pe baza principiului influențelor egale trebuie să luăm :

$$\frac{\Delta\pi}{\pi} = 0{,}01\,;\; 2\frac{\Delta r}{r} = 0{,}01\,;\; \frac{\Delta l}{l} = 0{,}01$$

Luînd cazul $r = 2$ cm și $l = 10$ cm obținem :

$$\Delta\pi = 0{,}03\,;\; \Delta r = 0{,}01 \text{ cm}\,;\; \Delta l = 0{,}1 \text{ cm} \tag{57}$$

adică conchidem că π trebuie luat cu 2 zecimale, r trebuie măsurată cu un instrument cu precizie de 0,1 mm, iar generatoarea l cu un instrument cu precizia de 0,1 cm.

BIBLIOGRAFIE

1. *T. A. Aghekian* : Osnovî teorii oșiboc dlia astronomov i fizikov, Nauka, Moskova, 1968
2. *A. V. Zaidel* : Elementarnîe oțenki oșiboc izmerenii, Ed a III-a, Nauka, Leningrad, 1968

TRANSPORTUL IN SOLUȚII DE ELECTROLIT. MOBILITĂȚI. NUMERE DE TRANSPORT

Asist. *VALERIA PETRESCU*, București*

Cînd un curent electric este trecut printr-o soluție de electrolit, un anumit număr de ioni pozitivi trec printr-o secțiune transversală a soluției dintre electrozi într-o direcție și în același timp un anumit număr de ioni negativi trec într-o direcție opusă. Deplasarea ionilor sub acțiunea unui curent poartă numele de migrația ionilor. Fenomenul a fost observat de Hittorf în 1857 prin următoarea experiență (fig. 1). Se consideră un vas de electroliză împărțit în trei compartimente [a], [b], [c]. Compartimentele sînt despărțite între ele prin membrane poroase ; electrozii sînt cufundați în cele două compartimente exterioare [a] și [c]. Trecînd un curent electric prin vasul de electroliză ce conține sulfat de cupru, se constată după un anumit

* Institutul Politehnic București

interval de timp că cantitatea de cupru depusă pe catod este mai mare decît cea dispărută în spaţiul catodic. În spaţiul central [b], concentraţia în sulfat de cupru a rămas neschimbată. Deci ionii Cu^{2+} au migrat sub influenţa curentului din spaţiul anodic [a] în spaţiul catodic [c]

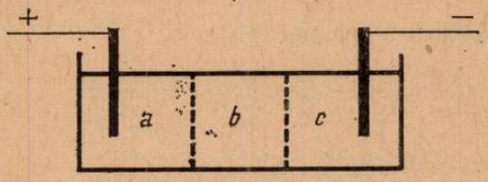


Fig. 1—Dispozitiv Hittorf pentru demonstrarea migraţiei ionilor

Cantitatea de electricitate transportată într-o secundă de către orice specie de ioni în soluţie depinde de viteza cu care ionii migrează sub influenţa tensiunii electrice şi de sarcina transportată. Sarcina totală transportată de un echivalent este întodeauna constantă şi este aceeaşi pentru doi ioni de -sarcină contrară cu condiţia ca soluţia să fie neutră electric. Astfel cantitatea de electricitate transportată într-o secundă de către fiecare din cei doi ioni poate fi aceeaşi numai dacă vitezele migraţiei celor doi ioni sînt egale.

Viteza constantă a unui ion, în cm/sec, sub acţiunea unui cîmp de 1 volt pe cm, este numită mobilitate electrică, notată cu simbolul U_+ pentru cationi şi U_- pentru anioni.

Legătura între mobilitatea electrică şi cantitatea de curent transportată, poate fi obţinută după cum urmează. Figura 2 reprezintă o celulă electrolitică ideală împărţită în trei regiuni de către diagframele A şi B.

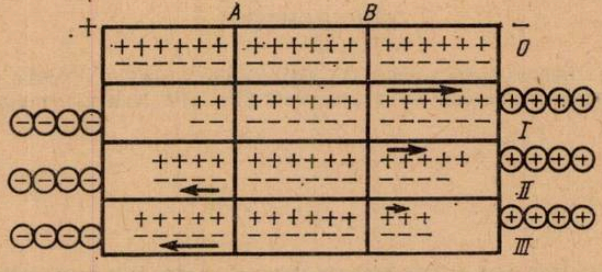


Fig. 1—Diagramă schematică pentru numere de transport

Înainte de începerea experienţei concentraţiile sînt aceleaşi în cele trei compartimente — secţiunea 0. Dacă se trece o cantitate anumită de electricitate, atunci va avea loc o descărcare de cationi la catod şi de anioni la anod, în cantităţi care sînt strict egale între ele ;aceste cantităţi sînt proporţionale cu numărul de echivalenţi de electricitate trecuţi în celulă. Cantitatea de electricitate nu trebuie să fie prea mare, întrucît dacă ar fi suficientă să producă o electroliză a electrolitului existent, nu ar mai fi posibilă efectuarea vreunei măsurători în continuare. Este absolut necesar ca în experienţe, cantitatea de electricitate trecută prin celulă să nu cauzeze nici o schimbare de concentraţie în regiunea centrală.

Pot fi considerate următoarele trei cazuri ilustrate de secţiunile I, II şi III.

I. Curentul este tarnsportat exclusiv de către cationi ;

II. Curentul este transportat de către anioni şi cationi, migrînd cu aceeaşi viteză ;

III. Curentul este transportat de către cationi și anioni, migrînd cu viteze diferite.

În figura 2 fiecare semn(+) corespunde unui echivalent de cationi și fiecare semn (—) unui echivalent de anioni. Semnele înconjurate cu cercuri reprezintă echivalenții respectivi după ce ei au pierdut sarcina lor. Săgețile indică prin lungimea lor numărul de echivalenți a fiecărei specii ionice care trece prin diafragmă în unitatea de timp. Pentru a evita complicațiile s-a presupus că electrolitul este astfel încît reacțiile electrochimice constau exclusiv în descărcarea ionilor și că nu există nici o reacție secundară : se consideră de asemenea că electrolitul este total disociat.

În timpul procesului electrolitic prin descărcarea ionilor la electrozi, există o „dispariție" a electrolitului și o scădere consecventă a concentrației sale.

În primul caz numai cationii transportă curentul și migrează sub influența cîmpului electric. Dacă se presupune că există 6 echivalenți inițiali în fiecare din cele trei compartimente și că 4 echivalenți de electricitate sînt trecuți prin celulă, atunci 4 echivalenți de anioni și respectiv de cationi se vor descărca. Totuși în timp ce anionii stau nemișcați, cationii migrează către catod și astfel dispar din regiunea anodică. Cationii descărcați pe catod sînt înlocuiți de către alți cationi care migrează către catod. Pe de altă parte anionii descărcați la anod nu sînt înlocuiți. Astfel numai regiunea catodică pierde electrolit. Bilanțul total al efectelor migrării și de concentrație este arătat în schema I.

Schema I

\+ A B —

Regiunea anodică	Regiunea centrală	Regiunea catodică
4 echivalenți de cationi migrează către regiunea centrală	4 echivalenți de cationi vin din regiunea anodică	
	4 echivalenți de cationi migrează către regiunea catodică	4 echivalenți de cationi vin din regiunea centrală
4 echivalenți de anioni se descarcă		4 echivalenți de cationi se descarcă
Pierderea anodică 4 echivalenți de electrolit	concentrație neschimbată	Pierderea catodică

În al doilea caz atît anionii cît și cationii transportă curentul, migrînd în direcții opuse cu aceeași viteză. Pentru ambele specii ionice există o înlocuire parțială a ionilor care au fost descărcați. Astfel la catod există o scădere în concentrație datorită descărcării cationilor și migrarea simultană a anionilor. La anod există o migrare simultană a cationilor și descărcarea anionilor. Deoarece vitezele de migrare au fost presupuse egale, numărul cationilor care migrează din regiunea anodică este egal cu numărul

anionilor care migrează din regiunea catodică și astfel scăderea de concentrație în regiunile anodice și catodice este aceeași. Bilanțul relativ este arătat în schema II.

În al III-lea caz curentul este transportat de către ambele specii de ioni, dar cu viteze diferite, de exemplu anionii migrează cu o viteză de trei ori mai mare decît cationii. Pentru fiecare cation care migrează către

Schema II

+	A	B	−
Regiunea anodică	Regiunea centrală		Regiunea catodică
2 echivalenți de cationi migrează către regiunea centrală	2 echivalenți de cationi vin din regiunea anodică		
	2 echivalenți de cationi migrează către regiunea catodică		2 echivalenți de cationi vin din regiunea centrală
	2 echivalenți de anioni vin din regiunea catodică		2 echivalenți de anioni migrează către regiunea centrală
2 echivalenți anioni vin din regiunea centrală	2 echivalenți de anioni migrează către regiunea anodică		
4 echivalenți de anioni sînt descărcați			4 echivalenți de cationi se descarcă
Pierdere anodică 2 echivalenți de electrolit	Conc. neschimbată		Pierdere catodică 2 echivalenți de electrolit

catod, 3 anioni migrează către anod. După descărcarea a 4 echivalenți de electricitate, concentrațiile rezultate sînt acelea arătate în schema III. Scăderea în concentrație în regiunea catodică va fi de trei ori mai mare decît în regiunea anodică. Bilanțul relativ al migrării și descărcării este arătat în schema III.

Dacă p_c indică scăderea de concentrație în compartimentul catodic și p_a scăderea de concentrație în compartimentul anodic, atunci în cele trei cazuri descrise :

$$\frac{p_a}{p_c} = \frac{U_+}{U_-} = \frac{4}{0}; \frac{2}{2}; \frac{1}{3}$$

adică pierderea anodică este față de pierderea catodică la fel ca mobilitatea electrică a cationului față de ce a anionului. În general pentru descărcarea unui echivalent de ioni pierderea în regiunea anodică nu este 1, dar este $1 - t (t<1)$ din cauză că t echivalenți de anioni au migrat simultan în regiunea anodică ; în același timp $(1 - t)$ echivalenți de cationi au migrat către

catod. Pierderea în regiunea catodică este astfel t echivalenți. Înlocuind fracția p_a/p_c prin $(1 - t)/t$ se găsește :

$$\frac{U_+}{U_-} = \frac{1-t}{t} = \frac{1}{t} - 1$$

$$\frac{U_+}{U_-} + 1 = \frac{1}{t}; \quad \frac{U_+ + U_-}{U_-} = \frac{1}{t}$$

din care :

$$t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-} \tag{1}$$

Similar din :

$$\frac{p_a}{p_c} = \frac{1-t}{t}$$

se obține :

$$t_- = \frac{p_c}{p_a + p_c} = \frac{p_a}{p_{tot}} \tag{2}$$

Schema III

+ A B −

Regiunea anodică	Regiunea centrală	Regiunea catodică
1 echivalent de cationi migrează către regiunea centrală	1 echivalent de cationi vin din regiunea anodică	
	1 echivalent de cationi migrează către regiunea catodică	1 echivalent de cationi vine din regiunea centrală
	3 echivalenți de anioni vin din regiunea catodică	3 echivalenți de anioni migrează către regiunea cencentrală
3 echivalenți de anioni vin din regiunea centrală	3 echivalenți de anioni migrează către regiunea aanodică	
4 echivalenți de anioni se descarcă		4 echivalenți de cationi sînt descărcați
Pierdere anodică 1 echivalent de electrolit	concentrație neschimbată	Pierdere catiodică 3 echivalenți de electrolit

Pentru sarcini egale, cantitatea de electricitate transportată în unitatea de timp de către fiecare specie ionică este aceeași cu mobilitățile electrice respective, așa că, t_- indică fracția de curent transportată de către anioni, în timp ce $1 - t_- = t_+$, indică fracția de curent transportată de către cationi. Aceasta este :

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} = \frac{p_a}{p_{tot}} \tag{3}$$

Fracţiile t_- şi t_+ sînt numerele de transport ale anionului, respectiv ale cationului (Hittorf). Pe baza relaţiilor (2) şi (3) se defineşte numărul de transport al unui tip de ioni, de exemplu cationi, ca raportul greutăţii cationului transportat din spaţiul anodic, la greutatea metalului depus prin electroliză.

O expresie mai generală pentru numărul de transport se obţine considerînd că se trece printr-un anumit volum al unei soluţii de electrolit cu ioni de tipul i (cationi sau anioni), o cantitate de electricitate q_i. Fie concentraţia ionilor c_i, exprimată în ioni gram sau moli pe litru, U_i — mobilitatea acestor ioni de tipul i şi z_i sarcina transportată de fiecare ion. Atunci :

$$q_i = kc_i z_i U_i$$

unde k este constanta de proporţionalitate care include timpul. Cantitatea de electricitate totală Q, transportată de către toţi ionii prezenţi în electrolit (anioni şi cationi) este atunci suma termenilor q_i pentru fiecare specie. Astfel că :

$$Q = kc_1 z_1 U_1 + kc_2 z_2 U_2 + kc_3 z_3 U_3 + \ldots = k\sum_i c_i z_i U_i$$

constanta de proporţionalitate fiind aceeaşi pentru toţi ionii.

Fracţia curentului total transportat de către un ion de tipul i este :

$$t_i = \frac{q_i}{Q} = \frac{c_i z_i U_i}{\sum_i c_i z_i U_i} \tag{4}$$

Deci numărul de transport exprimă raportul dintre cantitatea de curent transportată de o categorie de ioni (de ex. cationi) şi cantitatea de electricitate transportată de toţi ionii din soluţie (anioni şi cationi)

Din cele relatate rezultă clar că datorită vitezelor inegale, anionii şi cationii nu participă în mod egal la transportul curentului. Ionii cu viteza cea mai mare transportă o cantitate mai mare de curent, proporţională cu viteza lor. Noţiunea de număr de transport s-a introdus tocmai pentru a pune în evidenţă modul de participare a celor două categorii de ioni la transportul curentului.

BIBLIOGRAFIE

1. *I. A. Atanasiu* : Manual de Electrochimie Generală 1963
2. *S. Glasstone* : Introduction to Electrochemistry 1962
3. *G. Kortőm* şi *J. O. Bockris* : Textbook of Electrochemistry 1951

DIFERENȚIEREA DERIVATELOR DE PETROL PRIN EXAMENUL FLUORESCENȚEI*

Conf *M. POPOVICI,* ASE București
Conf. *AL. ISOPESCU,* " "
Conf. dr. *AL.-DAN PETRESCU,* Inst. Ped. Pitești
Lect. *REDEȘ ALEX.,* ASE București
Asist. *PETRESCU VIOREL,* ASE București
Asist. *PÎRÎIANU ELENA,* ASE București
Asist. *PÎSLARU CONSTANȚA,* ASE, București
Cercet. științ. *ELENA POPOVICI,* Inst. cercet. Ped. Buc.

Cercetarea și definirea fluorescenței diferitelor derivate de petrol pot forma un criteriu de aprecierea calității produsului respectiv. De exemplu, benzinele, lampantele, uleiurile grele au fluorescențe mai mult sau mai puțin diferențiate, care ajută la caracterizarea clasei produsului, și, în interiorul unei clase, la identificarea unor anumite produse dintr-o gamă de sortimente apropiate. Totodată, metoda permite a se stabili rapid gradul de rafinare al produselor comerciale. O altă aplicație a metodei este stabilirea gradului de accelerare, respectiv de îmbătrînire a unor uleiuri lubrefiante sau de transformatori.

Metoda de cercetare prin fluorescență a produselor petrolifere dă posibilitatea de a se face legătura între fluorescență și între starea de oxidare a lichidului (țițeiului) pe de o parte și stratele geologice din care a fost extras și prin care a trecut lichidul în procesul său migrator, de la formarea lui pînă la locul de extracție.

Am cercetat o serie de derivate de petrol produse de rafinăria Ploiești-Nord. Rezultatele confirmă importanța metodelor de analiză prin fluorescență a țițeiurilor și derivatelor din petrol.

Cercetările de bază privitoare la fenomenele fotoluminiscente și la metodele de analiză prin luminiscență au fost analizate în diferite lucrări clasice de către : H. Lehmann, 1910, R. Wood, 1913, S.I. Vavilov, 1926, Francis Perrin, 1928, V.I. Levein, 1931, P. Pringsheim, 1951, J.A. Radley, 1933, J. Seyewetz, 1934, N. Riehl, 1938, și alții. Monografii interesante în această materie se datoresc lui M. Déribéré, 1955, P.W. Danckwortt și E. Eisenbrandt, 1964, G. Bernheim și M. Guyot, 1932, M. Curie, 1946 ș.a.

Lucrări asupra fluorescențelor mineralelor și țițeiurilor și derivatelor de petrol au făcut diverși autori ca : M.N. Alențev, 1935, A. Estrafallaces, 1924, A. Fioletova și Melkov, 1946, Komowski G. și F. Abolensky, 1938.

În țara noastră, au făcut mențiuni asupra fluorescenței mineralelor și petrolului Petre Poni, 1900, C.I. Istrati, 1902, Stanciu Victor 1936, L. Mrazec și D. Giușca, 1943 ș.a.

Între alți autori români, au făcut observații și studii în radiații privitoare la absorbția în infraroșu și în ultraviolet și la extincția fluorescenței etc. : I. Murgulescu, F. Bărbulescu, Șt. Vencov, E. Lucatu, M. Giurgea, D. Bîrcă-Gălățeanu, I. Agârbiceanu, Iuliu Vieroșanu.

Obiectivele cercetării.

În prezenta lucrare, ne-am propus a urmări și cunoaște fluorescența unor derivate de petrol și de a aplica examenul de fluorescență la determi-

* Tabelele cu datele experimentale se găsesc la Catedra de chimie ....., Inst. Ped. Pitești.

narea rapidă pe cale fizică a gradului de rafinare al unor produse petroliere. Obiectivele cercetărilor au fost :

a) stabilirea fluorescenței derivatelor de petrol produse de distileria Ploiești-Nord (produse albe, produse colorate și produse negre).

b) stabilirea relațiilor dintre fluorescență și gradul de rafinare al produselor petroliere.

Aparatură și metoda.

Am folosit lampa de cuarț analitică „Hanau" și lampa „Philora HPW" de 75 W (Philips), microscop de fluorescență, fluorometru și spectroscop.

Examenul s-a efectuat la 10 și la 20 cm de ecranul filtrant Wood, ce lasă să treacă razele excitatoare fluorigene de 365 nm, însoțite de aproximativ 10% raze secundare între 440 și 280 nanometri.

— Am observat produsele ca atare, cît și în soluții în diverși solvenți, în special în eter de petrol, eter etilic, tetraclorură de carbon și cloroform. Am observat fluorescența în picătură pe hîrtie de filtru și fluorescența cromatogramelor de repartiție.

— Am efectuat rafinarea cu H_2SO_4 a distilatelor obținute în laborator și am examinat fluorescența distilatelor și a produselor rafinate.

— Am urmărit gradul de rafinare al derivatelor de petrol produse de rafinăria Ploiești-Nord, folosind ca agenți de rafinare, orientativ, pămîntul decolorant „Sondafin" și în special acidul sulfuric concentrat.

— Am urmărit fluorescența atît a derivatului de petrol, cît și a reziduului acid și a apelor de spălare spre a stabili dacă este vreo legătură între fluorescență și gradul de rafinare a produselor examinate.

Discuții

Literatura de specialitate cu privire la fluorescența țițeiurilor și derivatelor de petrol este destul de săracă în date mai precise ; informațiile sînt destul de diferite, lipsite de precizie, neconcordante și neconcludente. Astfel, este cazul cu fluorescențele cîtorva țițeiuri din diferite regiuni ale lumii. M. Déribéré 1955 dă un tabel de fluorescență unor țițeiuri din care citãm cîteva, precum urmează :

Originea țițeiului	Fluorescența
Turcia	— brun sau gălbui
Bright Storck	— după natură, galben clar
Pebron	— albastru deschis opac
România (Steaua)	— albastru mai accentuat decît pebron

Precum se vede, autorul, examinînd numai un singur țiței pe care îl extrăgea societatea „Steaua Română", a tras concluzia că toate țițeiurile românești prezintă aceeași fluorescență. Faptul nu corespunde realității și nu sîntem de acord cu această poziție.

Se constată astfel că observațiile autorilor citați de Déribéré nu sînt suficient de concludente. Literatura de specialitate, prezentînd fluorescența diferitelor țițeiuri și derivate de petrol, prezintă, în general, datele fără precizie, fără exprimare calitativă și cantitativă, culoarea apare definită cu totul subiectiv, fără a se exprima într-un sistem de coordonate internațional sau în alte sisteme de unități cromatice.

Noi am apreciat psiho-fizic culorile fluorescențelor, iar pentru luminanțe puternice am definit fluorescențele și prin lungimile de undă dominante, exprimate în nanometri (nm).

În afară de bandele de fluorescență și maximele lor observate în acest scop, culoarea s-a mai exprimat, în lucrarea de față, și în cifre determinate cu tinctometrul Lovibond.

Am observat fluorescența derivatelor de petrol folosind examenul direct al fluorescenței la 20 cm de emițătorul de raze Wood în incidență oblică la 45°, stabilind culoarea de fluorescență în transmisie și fluorescența în reflexie.

Am mai efectuat cromatografia de repartiție și am examinat cromatogramele în lumina zilei și prin observarea în lumina Wood.

Concluzii. Fluorescența derivatelor de petrol în genere.

a) *Unele produse derivate ale petrolului* cum sînt uleiurile lubrefiante, au totdeauna o fluorescență vizibilă în lumina zilei. Aceste fluorescențe prezintă următoarele caracteristici: 1. au o luminanță mai slabă decît în excitația cu raze de rezonanță 365 nm a mercurului; 2. au, în genere, majoritatea lor, o culoare albastră-verzuie.

Fluorescența acelorași produse, examinată în excitația cu razele U.V. „Wood" virează în albastru.

b) *Fluorescența produselor albe.* 1. Între spectrul de fluorescență și gradul de rafinare al derivatelor de petrol, apare relația că, *în urma rafinării, spectrul se deplasează de la zona violetă spre zona albastră*, adică de la zona cu lungime de undă mică ($\lambda = 420-430$ nm) spre zona cu lungime de undă mai mare ($\lambda = 460-480$ nm); cu alte cuvinte, cu cît gradul de rafinare este mai înaintat, cu atît se micșorează frecvența radiației din spectrul de fluorescență al produsului cercetat în lumina Wood. 2. Cu cît gradul de rafinare e mai avansat, cu atîta luminanța produsului (și a reziduului de suprarafinare) este mai scăzută. 3. Unele produse speciale, ca benzinele cu diferite cifre octanice, prezintă fluorescențe care sînt în legătură cu substanțele adăugate pentru a îmbunătăți cifra octanică a produsului respectiv. Se constată că fluorescența acestor produse speciale crește odată cu mărirea procentului de substanța adăugate.

c) *Fluorescența produselor negre.* Fluorescența acestor derivate ale petrolului este în general slabă sau lipsește.

d) *Fluorescența produselor colorate.* Unele uleiuri lampante și uleiuri minerale lubrefiante prezintă fluorescențe foarte puternice, în general violete, dacă produsul nu este perfect rafinat, ceea ce nu este cazul cu unele din produsele comerciale, produse de Rafinăria Ploiești-Nord, cercetate de noi.

e) *Separarea unor constituenți.* Prin folosirea de solvenți selectivi, putem izola dintr-un derivat de petrol componenți diverși, caracterizați prin fluorescențe deosebite și uneori caracteristice.

f) Am găsit că unii derivaţi produşi de rafinăria de petrol Ploieşti-Nord, în general benzinele de extracţie, sînt bine rafinate.

g) La unele benzine ca cele cu C.0.80 şi C.0.90, nu se poate stabili gradul de rafinare din cauza prezenţei substanţeelor adăugate (plumb-tetraetil) pentru corectarea cifrei octanice.

h) Pentru controlul gradului de rafinare al derivatelor petrolului ce sînt comercializate de Rafinăria Ploieşti-Nord, am folosit acid sulfuric chimic pur, fabricat de uzina de superfosfaţi (acid sulfuric de la Năvodari).

În timpul cercetărilor noastre am constatat că acest acid sulfuric, chimic pur, prezintă o extrem de slabă fluorescenţă alburie cînd este examinat în razele U.V. filtrate de 365 nm. Această slabă fluorescenţă jeneză puţin observaţiile. Însă, prin iradierea mai îndelungată a acidului sulfuric cu raze Wood, se intensifică de 7—8 ori fluorescenţa acidului, făcînd ca reactivul să nu mai poată fi folosit. De aceea, a fost necesar să lucrăm rapid cu acid sulfuric neiradiat. Fluorescenţa prin iradiaţie se poate explica prin prezenţa impurităţilor acidului, care sînt sensibile la razele ultraviolete.

„EXPO'72 — PRACTICA ŞI CREATIVITATEA IN INVĂŢĂMINT" AFIRMARE ŞI IMBOLD IN LEGAREA ORGANICĂ A ŞCOLII DE PRODUCTIE ŞI CERCETARE

Conf. univ. dr. ing. *CONSTANTIN PEŞTIŞEANU*,
Consilier al ministrului Educaţiei şi Învăţămîntului

În luna iulie 1972, în pavilioanele C şi D din Complexul expoziţional Piaţa Scînteii, a fost deschisă „Expo'72 — practica şi creativitatea în învăţămînt". Expoziţia — organizată de Ministerul Educaţiei şi Învăţămîntului şi Comitetul Central al Uniunii Tineretului Comunist, cu sprijinul ministerelor, al organelor centrale şi locale, tutelare de şcoli — a căutat să sintetizeze rezultatele şcolii româneşti obţinute într-un an care a marcat o cotitură radicală în aplicarea în practică a hotărîrilor de partid şi de stat, privind legătura organică ce trebuie să existe între învăţămînt, cercetare şi producţie.

Pe o suprafaţă de circa 2.000 m² într-o formă arhitecturală interioară plăcută, elevi, studenţi, personal didactic şi de cercetare din învăţămînt au expus o gamă largă de produse realizate în ateliere şcoală, laboratoare, ferme şi loturi didactice, în cadrul întreprinderilor şi altor unităţi economice. Au fost prezente mijloace de învăţămînt, lucrări colective şi creaţii proprii, raţionalizări, invenţii, produse necesare întreprinderilor — ansambluri, scule, dispozitive repere etc. — bunuri destinate publicului consumator precum şi exportului.

Concepută a prezenta unitar rezultatele activităţilor productive din întregul sistem de învăţămînt, expoziţia a fost organizată pe următoarele sectoare mai importante : sectorul învăţămîntului de cultură generală, sectorul învăţămîntului profesional, tehnic şi liceal de specialitate, sectorul învăţămîntului superior-cercetare.

Fiecare din sectoare a marcat distinct destinația produselor : produse realizate pentru autodotarea instituțiilor de învățămînt și cercetare, pentru producția industrială (contracte cu întreprinderile), pentru valorificarea prin comerț.

Ca modele pentru instituțiile de învățămînt și pentru diverși producători întreprinderea „Didactica" a MEI a prezentat prototipurile unor laboratoare moderne de chimie, fizică și biologie.

Orientarea școlară și profesională a fost prezentă în expoziție cu prototipul unui modern laborator ce urmează a fi multiplicat și instalat în anul viitor în mai multe centre județene.

Parcurgînd standurile expoziției, impresia de bază a fost aceea că școala românească a început să valorifice potențialul creator al tinerei generații ; școala produce, iar produsele ei intră în circuitul valorilor, contribuind la sporirea avuției naționale.

Exponatele din standul „celor mici" au demonstrat că încă din primele clase ale școlii generale, copiii învață deprinderea de a mînui unelte, de a pătrunde în tainele tehnicii, mai întîi sub formă de jucării și micromodele, pentru a trece treptat în clasele mai mari către deprinderea unor tehnici și tehnologii industriale.

Exponatele din standurile care au marcat AUTODOTAREA, au demonstrat, din plin că școala patronată de uzină, este capabilă să se doteze cu aparatura de laborator (fizică, chimie, biologie), cu scule și dispozitive cu mobilier și chiar cu unele mașini unelte necesare atelierelor școală.

S-au remarcat în aceste standuri produse ca : aparat „Galton variabil" realizat în atelierele Liceului Titu Maiorescu din Giurgiu — Ilfov ; „Foto dinamostat" produs de elevii Liceului „Alexandru Vlahuță" din Rîmnicu Sărat ; „Sumator binar" produs de grupa de electronică de la Liceul 21 — București ; „Aspectomat" realizat de elevii școlii generale din comuna Simca Nouă-Brașov ; aparatul de verificare a cunoștințelor „Verfix-304" conceput și executat în atelierele școlii generale nr. 1 din comuna Dărmănești — Bacău.

Avantajele desfășurării activităților practice ale școlii în uzine, aplicarea principiului „Școala lucrează în uzină, pentru uzină", au fost puternic reliefate în standurile care au expus produse realizate de către elevi pe bază de contracte cu uzinele.

S-au remarcat : Liceul nr. 6 din Timișoara, care a lucrat diverse piese necesare producției pe bază de contracte cu Întreprinderea Electromotor ; Școla generală nr. 174 București care a angajat lucrări de asamblare a unor „Pompe submersibile" ; Liceul „Nicu Gane" care a recondiționat piese pentru filatura din Fălticeni și alte licee.

Școala produce bunuri utile, valorificînd superior materia primă locală precum și deșeuri.

Standurile organizate sub această formulă au conținut produse foarte diferite printre care : obiecte de artizanat (cusături naționle, coșuri din răchită și papură) articole de îmbrăcăminte și marochinărie, covoare, prești, articole de uz casnic (sobe electrice, cuiere, lampadare etc.) mobilă sculptată și de serie și altele. Multe din aceste produse sînt destinate exportului.

Școala completează producția uzinelor producînd în serie mașini unelte, utilaje, aparate de măsură și control, scule și dispozitive etc. Această afirmație au dovedit-o prin exponatele lor școlile din ramurile construcțiilor de mașini, metalurgie, energetică ș. a.

Standurile sectorului învățămînt superior-cercetare, au demonstrat că școala superioară se ancorează tot mai puternic în programul de cercetare și producție.

Exponatele aestui sector, s-au referit la toate ramurile principale ale științei și tehnicii: matematică, cibernetică, fizică, chimie, biologie, agricultură, construcții și arhitectură, tehnică etc.

În acest sector s-au prezentat ca noutăți:

— cărămizi cu proprietăți superioare din cenușă de termocentrală, realizate la Universitatea din Craiova;

— procedeu de conversie a sulfatului de calciu în sulfat de sodiu — brevet de invenție — realizat la Universitatea din București — catedra de fizică și chimia macromoleculelor, prof. dr. doc. Silviu Țilenski;

— dispozitiv pentru controlul coaxialității alezajelor la carcase — brevet de invenție — autor șef lucrări Aurel Sturzu. Se asimilează în producție la F.M.U.A.B.

— P.Q.D. *metru*, aparat electronic de măsură, brevet de invenție — prof. dr. doc. Ion S. Antoniu, șef lucrări ing. Leon Mihai, Institutul Politehnic București, Medalia de aur Nürnberg 1969;

— soiul nou de struguri de masă „Muscat timpuriu", 8000—12000 kg/ha — creația unui colectiv din Institutul Agronomic „Nicolae Bălcescu" — București.

— videotelefon — contract cercetare cu Consiliul Național al Cercetării Științifice — colectiv prof. dr. ing. Spătaru Alexandru — Institutul Poltehnic București.

Învățămîntul chimic pe toate treptele sale a fost prezent în expoziție, în toate sectoarele. Noile laboratoare de chimie prezentate în standurile învățămîntului de cultură generală, dau un început tehnologic aplicațiilor practice din școală.

Instalațiile montate pe mesele de laborator realizează, în afara demonstrării unor legi ale chimiei și unele produse finite, schimbînd astfel radical orientarea predării acestei discipline în școală.

În sectorul învățămîntului profesional tehnic și liceal de specialitate, școlile aparținînd Ministerului Industriei Chimice, au prezentat în cinci standuri produse foarte diferite printre care:

— aparat pentru măsurarea nivelului substanțelor solide sub formă de bulgări, granule și praf — inovație K. Breckner; executat de elevii Maurer Andrei și Seiceanu Aurel, anul II școala profesională de chimie Orașul Victoria;

— gazometru umed — executat de elevii Martin Augustin și Moise Ștefan — Școala de maiștri Ocna Mureș;

— moară umedă cu bile — executată de elevii Oroșan Liviu, Spătaru Vasile — Școala de maiștri Ocna Mureș;

— agitatorul magnetic de laborator — executat de elevii grupului școlar de chimie București;

— calora — produs obținut de elevii Grupului școlar de chimie din Făgăraș.

În cele două standuri din sectorul învățămîntului superior — cercetare, chimia a fost prezentă cu unele noutăți printre care: Polietilen A. S. care va economisi circa 15 milioane lei valută anual și procedeu de fabricare a propenoxidului și alcoolului alilic cu o economie de valută de 40 mlioane lei anual.

Poliuretan pentru piele sintetică — Moldotan P343 — care aduce economii numai în prima etapă de circa 17 milioane lei valută. Cristal românesc, creuzet din grafit pentru metalurgia neferoasă ş. a.

Deschisă în cintea Conferinţei Naţionale a Partidului Comunist Român, în prezenţa tov. Secretar general Nicolae Ceauşescu, expoziţia „Practica şi creativitatea în învăţămînt", a fost vizitată timp de 15 zile de zeci de mii de elevi, studenţi, maiştri instructori, personal didactic şi de cercetare, specialişti din producţie care patronează sau au în subordine şcoli, un larg public interesat.

Expoziţia a facilitat un larg şi util schimb de experienţă pentru toţi factorii care răspund de şcoală — pentru cei care se ocupă de modernizarea învăţămîntului.

Expoziţia, concepută ca o ilustrare vie, a ceeace s-a realizat şi ce se poate realiza în şcoală, a devenit ea însăşi, prin preţioasele indicaţii date de tovarăşul Nicolae Ceauşescu în timpul vizitei, o şcoală pentru orientarea şi organizarea în anul şcolar 1972/1973 a activităţilor practice, creative în întregul nostru sistem de învăţămînt.

RECENZIE

REACŢII ALE COMPUŞILOR ORGANICI

Dr. *EMILIA BĂRBULESCU*, Dr. docent *NICOLAE BĂRBULESCU*
Dr. *CRISTEA GREFF*

Cartea autorilor Dr. Emilia Bărbulescu, dr. docent Nicolae Bărbulescu şi dr. Cristea Greff de la Facultatea de chimie a Universităţii Bucureşti apărută în Editura tehnică, 1972, se referă la aspecte noi în sinteza organică, constituind un aport valoros al literaturii de specialitate în limba română.

Autorii au fost conduşi în elaborarea acestei lucrări de necesitatea de a pune la dispoziţia specialiştilor din domeniul chimiei în general şi al chimiei organice în special, rezultatele obţinute în ultimii ani, atît în cercetarea ştiinţifică cît şi în industria chimică.

Prin volumul de material cuprins, precum şi prin materialul bibliografic deosebit de bogat şi adus la zi, cartea poate fi considerată drept singura monografie completă apărută în acest domeniu în ţara noastră. Sînt expuse în cadrul a 17 capitole principalele reacţii în chimia organică, clasificate după criteriul modificării legăturilor chimice, ţinînd seama de natura reacţiei : adiţie, substituţie, eliminare, transpoziţie. Acest mod de prezentare permite să se trateze de la simplu la complex numeroasele reacţii chimice care duc la formarea legăturiilor existente în diverşi compuşi organici şi la transformarea acestora.

În capitolul 1 se tratează consideraţiile generale asupra reacţiilor chimice ale compuşilor organici. Se prezintă reacţiile de substituţie, reacţiile de eliminare, de adiţie şi de transpoziţie.

Capitolul 2 se ocupă cu studiul formării legăturii carbon-hidrogen prin reacţiile de adiţie ale hidrogenului la legături multiple şi reacţii de substituţie cu hidrogen a diferitelor elemente.

Capitolul 3 tratează despre formarea legăturii carbon-halogen prin adiţia halogenilor la legături multiple carbon-carbon, adiţia acizilor halogenaţi la legături multiple carbon-carbon, adiţia acizilor halogenţai la epoxizi, substituţia hidrogenului cu halogen, substituţia hidroxilului cu halogen, substituţia grupei carbonil cu halogen, substituţia grupei amino cu halogen, reacţii de interschimb ale halogenilor, reacţii de scindare şi reacţii de transpoziţie.

Capitolul 4 este consacrat formării legăturii carbon-oxigen. Sînt prezentate posibilităţile formării acestei legături prin reacţii de adiţie la legături multiple, reacţii de substituţie cu oxigen a altor elemente şi reacţii de dublu schimb cu formare de noi legături carbon-oxigen.

În capitolul 5 se prezintă formarea legăturii carbon-sulf. Această legătură se poate realiza prin reacţii de adiţie a unor derivaţi funcţionali ai sulfului la legături multiple şi reacţii de substituţie a unor elemente prin funcţiuni cu sulf.

Capitolul 6 se ocupă cu formarea legăturii carbon-azot prin reacţii care conduc la nitro şi nitrozoderivaţi, reacţii care conduc la amine primare, secundare şi terţiare, reacţii care conduc la compuşi cuaternari de amoniu la aminoalcooli şi aminoacizi şi reacţii care conduc la amide.

În capitolul 7 se prezintă formarea legăturii carbon-fosfor prin reacţii care conduc la fosfine primare, secundare şi terţiare, la compuşi cuaternari de fosfoniu, reacţii care conduc la fosfinoxizi terţiari şi reacţii care conduc la esteri fosfonici.

Formarea legăturii carbon-metal formează subiectul capitolului 8. Se prezintă posibilităţile de formare a acestei legături prin reacţii de adiţie şi reacţii de substituţie a diverselor elemente organogene, cu metal.

Formarea legăturii carbon-carbon constituie obiectul capitolului 9. Sînt prezentate reacţiile Michael, Kőhler, reacţia de cianoetilare, reacţiile de polimerizare a olefinelor, de cicloadiţie 1,1, 1,2, 1,4 şi reacţii de condensare cu eliminare a unor molecule simple sau compuse.

Capitolul 10 tratează despre formarea legăturii $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$ şi $-\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}}-N<$ prin adiţia derivaţilor halogenaţi la olefine halogenate, a compuşilor polihalogenţai la olefine, prin reacţii de aminoalchilare şi prin introducerea în moleculă a grupei cian.

Formarea legăturii $-C-C-OH$ este subiectul capitolului 11. Sînt prezentate condensările aldehidelor şi cetonelor cu compuşi cu hidrogen activat de prezenţa în poziţia alfa a anumitor grupe cu efect — E, condensarea aldehidelor şi cetonelor cu compuşii cu hidrogen legat direct de anumite grupe cu efect — E, acţiunea compuşilor organometalici asupra aldehidelor, cetonelor şi esterilor, obţinerea alcoolilor prin acţiunea oxidului de carbon asupra compuşilor organoborici.

Capitolele 12,13 sau 14 se ocupă cu studiul reacţiilor de obţinere a pinacolilor, a epoxizilor, a reacţiei de acilare şi formilare, precum şi cu studiul reacţiilor de condensare benzoinică, aciloionică şi de carboxilare.

În ultimele trei capitole ale cărţii sînt prezentate reacţiile de formare a legăturii duble şi triple prin adiţia la acetilene, diene şi sisteme aromatice, prin eliminare şi alchilidenare, prin reacţii de dehidrohalogenare, dehalogenare, oxidarea hidrazonelor dicetonelor şi scindare sau piroliză.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

În ultimul capitol se prezintă reacţiile de scindare a legăturii carbon-carbon. Aceasta poate avea loc prin eliminarea de bioxid de carbon din grupa carboxil sau derivaţi, descompunerea cianhidrinelor, eliminarea de oxid de carbon din aldehide, cetoacizi, cracare termică a unor compuşi organici, scindare prin hidrogenare, cu ozon, cu andidridă cromică etc.

Cartea cuprinde o bibliografie bogată, concretizată în 2148 citate din literatura de specialitate.

Apariţia cărţii autorilor Dr. Emilia Bărbulescu, dr. docent Nicolae Bărbulescu şi dr. Cristea Greff pune la dispoziţia celor interesaţi, un material valoros pentru chimia organică şi totodată un material informativ pentru toţi cercetătorii chimişti.

Conf. Dr. *Dinu Zăvoianu*, Bucureşti

AL VII-LEA CONGRES INTERNAŢIONAL DE CIBERNETICĂ

Asociaţia Internaţională de Cibernetică organizează al VII- lea Congres Internaţional de Cibernetică la Namur (Belgia) între 10 şi 15 Septembrie 1973.

Acest Congres este deschis tuturor celor interesaţi de dezvoltarea şi aplicaţiile acestui domeniu al ştiinţei-Cibernetica.

Personele care doresc să participe la Congres sînt rugate să se adreseze Secretariatului Asociaţiei Internaţionale de Cibernetică, Palais des Expositions, Place André Rijkamans, Namur, Belgique.

Limbile oficiale ale Congresului vor fi engleza şi franceza.

CĂTRE COLABORATORII NOȘTRI,

Articolele, notele și orice materiale destinate publicării în Revista de Fizică și Chimie seria A trebuie să fie redactate clar și concis (maximum 10 pagini dactilografiate la două rînduri) în două exemplare, însoțite de figuri desenate separat de text, cît mai sugestive, de preferință în tuș pe calc. Fotografiile trebuiesc executate în contrast puternic alb-negru. Figurile și fotografiile trebuiesc trimise de asemenea în două exemplare.

Articolele trebuiesc semnate (dactilografiat) imediat sub titlu, împreună cu titlul didactic și localitatea autorului.

Pe ultima pagină, pe ambele exemplare trebuie scrisă complet adresa autorului.

În același plic cu materialul colaboratorii noștri sînt rugați să introducă și o carte poștală cu adresa proprie (la destinatar) pentru a ne ajuta în promptitudinea răspunsului.

Materialele nepublicate nu se restituie autorilor.

Pe adresa redacției primim propunerile și sugestiile Dvs. cu privire la tematica Revistei, note critice asupra articolelor publicate pînă acum.

Dorim ca Revista de Fizică și Chimie să vă fie de un real folos în activitatea Dvs. științifică și didactică.

Pentru a veni în sprijinul cititorilor care doresc să-și procure numere mai vechi din RFC, anunțăm că se mențin în vînzare, un an de la apariție, cîteva exemplare din fiecare număr la magazinele de anticariat ale Direcției de Expediere a Presei precum și la Redacție. Dăm adresa lor :

București : Bd. Magheru nr. 18 sector I, Cluj : Str. Dr. Petru Groza nr. 32, Iași : Piața Unirii nr. 7, Timișoara : Str. 9 Mai nr. 3.

Pentru a vă asigura cu regularitate revista, și a avea completă colecția, abonați-vă pe o perioadă mai îndelungată.

Costul unui abonament pe 6 luni lei 18.

Comitetul de redacție

I.P. „Informația" — c. 2537

Index 43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL X

3

MARTIE 1973
RFCABV 10 (3) 81—120 (1973)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI – 45 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Pentru clasele speciale de fizică

Prof. *Dtru. Manda*, Giurgiu

1. Circuite electrice în diferite regimuri de funcționare 81

Lector *Demirian Dante*, București

2. Aplicații ale interacției radiației cu substanța 94

Ing. *Marin Triță*, București

3. Intuirea unor legi ale mecanicii 106

Dr. *Vasile Popovici*, București

4. Relații noi între căldura de vaporizare și tensiunea superficială la lichide 112

Prof. dr. *L. Kekedy*, Cluj

5. Litrul în sistemul internațional de unități de măsură 117

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof. **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ. **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof. **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

Seria A

Anul X, nr. 3 martie 1973

PENTRU CLASELE SPECIALE DE FIZICĂ

DESPRE CIRCUITE ELECTRICE*

Prof. *DUMITRU MANDA*, Giurgiu

C. Circuite electrice în diferite regimuri de funcţionare.

Fiind dat un circuit R, L, C serie, linear, comportarea sa este descrisă de o ecuaţie (diferenţială) de forma :

$$u = Ri + L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{C}\int i\,\mathrm{d}t + \frac{q_0}{C}, \text{ cu } L = \text{constant.} \qquad (1)$$

Soluţia generală a acestei ecuaţii, i, este dată de suma a două soluţii, soluţia de regim liber, i_l şi soluţia de regim forţat i_p, adică :

$$i = i_l + i_p \qquad (2)$$

fizic există doar i, descompunerea lui în doi termeni este virtuală.

Soluţia de regim liber este soluţia generală a ecuaţiei (1), fără termen liber şi a cărei formă, independent de felul în care variază în timp tensiunea aplicată, este o sumă de funcţii exponenţiale cu coeficienţi arbitrari.

Soluţia de regim forţat este o soluţie particulară a ecuaţiei neomogene şi este o funcţie de timp de acelaşi fel ca şi termenul liber al ecuaţiei (de exemplu i_p este constant sau sinusoidal după cum u este constantă sau sinusoidală).

Soluţia de regim permanent este expresia asimptotică, pentru $t \to \infty$ a soluţiei generale (2), a ecuaţiei (1). Dacă soluţia de regim liber tinde către zero pentru $t \to \infty$ — ceea ce se întîmplă cînd factorii de la exponent au partea reală negativă — soluţia de regim permanent se confundă cu soluţia de regim forţat. Constantele arbitrare conţinute în soluţia de regim liber se determină din condiţiile iniţiale. Pot fi stabilite două condiţii iniţiale :

a) pentru circuitele ce conţin inductanţe, curentul $i = i_l + i_p$ nu poate varia prin salt, pentru că variaţia bruscă a curentului ar însemna apariţia unei tensiuni infinite $\left(L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t}\right)$ la bornele bobinei ($\mathrm{d}t = 0$, $\mathrm{d}i \neq 0$) ceea ce este incompatibil condiţiei îndeplinite de tensiunea u, aplicată la borne, care are valoare finită.

b) tensiunea la bornele condensatorului legat în serie cu un rezistor, $u_c = u_{cl} + u_{cp}$, nu poate varia prin salt, întrucît variaţia bruscă a tensiunii ar însemna curent infinit ($\mathrm{d}t = 0$, $\mathrm{d}u_c \neq 0$) deci cădere rezistivă infinită, $RC\frac{\mathrm{d}u_c}{\mathrm{d}t} = \infty$, incompatibil cu i, finit.

---

* *(urmare din nr. 2/1973)*

Circuite lineare în regim tranzitoriu.

Fie circuitul R, L serie, din fig. 7 sub tensiune constantă în regim tranzitoriu. În acest caz, lipsind condensatorul, ecuația care descrie comportarea circuitului are forma:

$$u = R\ i + L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} \tag{3}$$

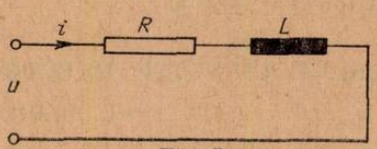


Fig. 7

Soluția generală este: $i = i_l + i_p$. Soluția de regim liber este soluția generală a ecuației omogene:

$0 = R\,i_l + L\frac{\mathrm{d}i_l}{\mathrm{d}t}$ și are forma (4): $i_l = I\,e^{pt}$, unde I = constant,

iar p se determină înlocuind soluția (4) în ecuația (3):

$$I\ e^{pt}(R + pL) = 0$$

Rezolvînd ecuația caracteristică $R + pL = 0$, obținem $p = -\frac{R}{L}$ și deci soluția este:

$$i_l = I\,e^{-\frac{R}{L}t} \tag{5}$$

Intervalul de timp $\tau = \frac{L}{R}$ (6), în care soluția de regim liber scade în raport cu valoarea sa inițială de e ori ($i_l(\tau) = I \cdot e^{-\frac{R}{L}\cdot\frac{L}{R}} = I \cdot e^{-1}$) se numește constantă de timp a circuitului. Valorile uzuale ale lui τ sînt în general de ordinul fracțiunilor de secundă. De exemplu constanta de timp a unei bobine cu $L = 0{,}5$ H și $R = 5\ \Omega$, este $\tau = 0{,}1$ s. În timpul $t = 3\tau - 5\tau$, i_l scade la cca. 5% — 0,75% din valoarea sa inițială ($i_l(3\tau) = I\,e^{-3} = I/20$) și devine practic neglijabil. Din acest motiv durata regimului tranzitoriu se consideră $3\tau - 5\tau$.

Soluția de regim permanent este soluția particulară a ecuației (3). Termenul liber, u, fiind constant și soluția ecuației va fi o constantă I_p, cu derivata nulă:

$$\frac{d\,I_p}{dt} = 0.$$

Rezultă după înlocuirea în (3):

$$U = RI_p, \text{ de unde } I_p = \frac{U}{R} \tag{7}$$

Soluția generală este suma celor două soluții:

$$i = \frac{U}{R} + I\,e^{-\frac{R}{L}t} \tag{8}$$

Constanta I se determină din condițiile inițiale. Curentul nu poate varia prin salt, deci în momentul conectării, $t = 0$, are valoarea de dinaintea conectării, adică este nul : $0 = \frac{U}{R} + I$ și de aici rezultă $I = -\frac{U}{R}$; în acest caz (5) devine $i_l = \frac{U}{R} e^{-\frac{R}{L}t}$, iar (8) ia forma :

$$i = \frac{U}{R}(1 - e^{-\frac{R}{T}t}) \tag{9}$$

În fig. 8 sînt reprezentate soluția de regim liber, i_l, soluția de regim permanent i_p și soluția generală i, a curentului din circuit. Fizic, modul în care variază curentul se explică prin apariția t.e.m. induse în bobină la creșterea fluxului magnetic, odată cu creșterea curentului electric ; $u_{\text{ind us}} = -L\frac{di}{dt}$, care, potrivit legii lui Lenz, se opune acestei creșteri.

Fie circuitul R,C serie sub tensiune constantă în regim tranzitoriu (încărcarea condensatorului). Fig. 9 reprezintă un circuit R, C serie. Considerînd $L = 0$, ecuația (1) devine :

$$u = Ri + \frac{1}{C}\int i\,dt + \frac{q_0}{C} \tag{10}$$

și exprimînd curentul în funcție de tensiunea la bornele condensatorului cu capacitate constantă :

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{d}{dt}(C\,u_c) = C\frac{du_c}{dt},$$

ecuația (10) se scrie :

$$u = RC\frac{du_c}{dt} + u_c \tag{11}$$

Soluția generală este suma soluțiilor de regim liber și regim permanent : $u_c = u_{cl} + u_{cp}$. Soluția de regim liber este soluția ecuației omogene :

$$0 = RC\frac{du_{cl}}{dt} + u_{cl} \quad \text{și are forma} \quad u_{cl} = u_0\, e^{-pt}$$

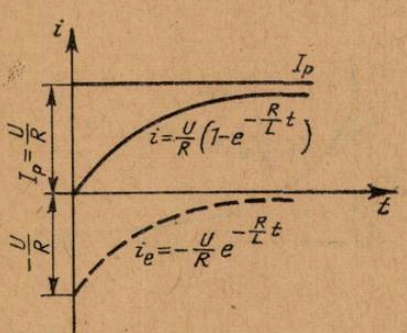


Fig. 8

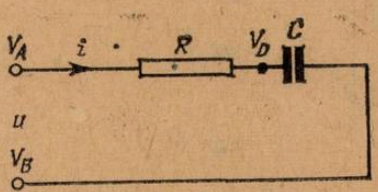


Fig. 9

Din ecuația caracteristică $pRC + 1 = 0$, rezultă $p = -\frac{1}{RC}$ și deci

$$u_{cl} = u_0 e^{-\frac{t}{RC}} \tag{12}$$

unde $\tau = RC$, reprezintă constanta de timp a circuitului.

Soluția de regim permanent este soluția particulară a ecuației (11), $u_{cp} = \text{constant}$, pentru că tensiunea la borne este constantă și deci : $\frac{du_{cp}}{dt} = 0$. Rezultă că soluția de regim permanent este egală cu tensiunea de la borne, $u_{cp} = u$, iar soluția generală este :

$$u_c = u + u_0 e^{-\frac{t}{RC}} \tag{13}$$

Constanta u_0 se determină din condiția inițială : tensiunea la bornele condensatorului, inițial neîncărcat, nu poate varia prin salt, are deci în momentul conectării, $t = 0$, valoarea de dinaintea conectării, adică valoarea zero : $0 = u + u_0$, deci $u_0 = -u$ și soluția ecuației devine :

$$u_{cl} = -u\, e^{-\frac{t}{RC}}$$

iar soluția generală este :

$$u_c = u\,(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \tag{13'}$$

Fig. 10 reprezintă variația în timp a soluțiilor de regim liber, de regim permanent și a soluției generale, pentru tensiunea de la bornele condensatorului. Creșterea tensiunii u_c este cu atît mai rapidă cu cît capacitatea, deci energia $\left(C\frac{U^2}{2}\right)$ ce o poate înmagazina condensatorul la tensiunea dată, U, este mai mică și cu cît rezistența R e mai mică, deci cu cît curentul de încărcare, (vezi fig. 11), este mai mare.

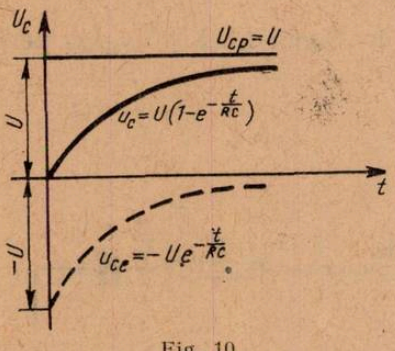


Fig. 10

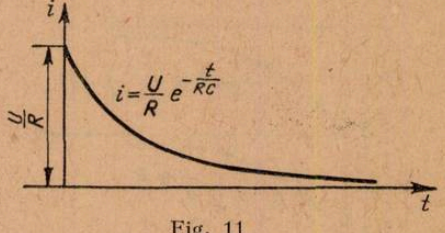


Fig. 11

Din $i = C\frac{du_c}{dt}$ rezultă :

$$i = \frac{U}{R}\, e^{-\frac{t}{RC}} \tag{14}$$

La încărcarea condensatorului curentul scade exponențial de la valoarea $\frac{U}{R}$, din momentul conectării, la valoarea zero (fig. 11). Micșorarea curentului se explică prin faptul că la încărcarea condensatorului crește tensiunea de la borne: $u_c = V_D - V_B$, deci crește potențialul V_D și se micșorează diferența $V_A - V_D = R\,i$, adică scade curentul. Cînd $u_c = u$, $V_D = V_B$ și atunci $i = 0$.

Descărcarea condensatorului printr-un rezistor.

Fie condensatorul de capacitate C, încărcat la tensiunea $U_c = V_A - V_B$, care se descarcă prin rezistorul de rezistență R (fig. 12). Ecuația ce descrie comportarea circuitului se obține din ecuația (11) punînd $U = 0$:

$$RC\frac{du_c}{dt} + u_c = 0 \tag{15}$$

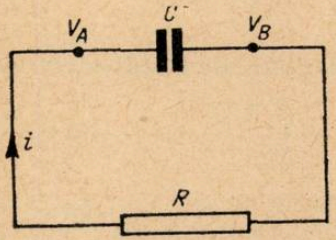


Fig. 12

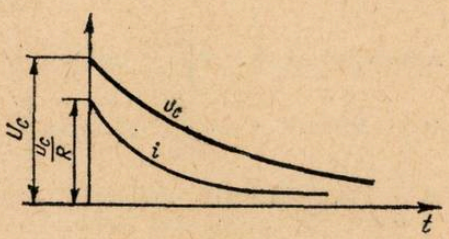


Fig.13

Regimul circuitului este un regim liber, după descărcarea condensatorului curentul devine nul, deci soluția de regim permanent e nulă. Soluția de regim liber este în acest caz egală cu soluția generală:

$$u_c = u_{cl} = U_0\, e^{-\frac{t}{RC}}.$$

Din condiția inițială se știe că în momentul conectării, $t = 0$, tensiunea la bornele condensatorului este egală cu cea de dinaintea conectării deci $U_c = U_0$ și se obține în acest caz expresia:

$$u_c = U_c\, e^{-\frac{t}{RC}} \tag{16}$$

iar pentru curentul de descărcare:

$$i = RC\frac{d\,u_c}{dt} = -\frac{U_c}{R}e^{-\frac{t}{RC}} \tag{17}$$

Atît tensiunea la bornele condensatorului cît și curentul scad exponențial la zero cu atît mai repede cu cît C are valori mai mici (energia cîmpului electric al condensatorului este mai mică) și cu cît R are valori mai mici (deci curentul de descărcare este mai mare) Fig. 13 reprezintă scăderea lui U și i. Produsul RC, ce are dimensiunile unui timp, se numește constanta de relaxare a circuitului.

Descărcarea condensatorului printr-o bobină.

Fie condensatorul de capacitate C, încărcat la tensiunea $U_c = V_A - V_B$ și care se descarcă printr-o bobină cu inductanța L și rezistența R (vezi fig. 14). Pentru că tensiunea exterioară u, este 0, circuitul este în regim liber și ecuația (1) devine:

$$0 = Ri + L\frac{di}{dt} + \frac{1}{C}\int i\,dt + q_0/C \qquad (18)$$

Prin derivare obținem: $L\frac{d^2i}{dt^2} + R\frac{di}{dt} + \frac{i}{C} = 0$ (19). Soluția generală a ecuației are forma $i = I\,e^{pt}$, care substituită în (19) conduce la ecuația caracteristică:

$$Lp^2 + Rp + 1/C = 0$$

cu rădăcinile:

$$p_{12} = \frac{R}{2L} \pm \sqrt{\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \frac{1}{LC}}.$$

Admițînd că $R < 2\sqrt{\frac{L}{C}}$ rădăcinile ecuației caracteristice sînt numere complexe. Notînd $\alpha = \frac{R}{2L}$ și $\omega_p = \sqrt{\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L}\right)^2}$, se obține: $p_{12} = -\alpha \pm j\omega_p$. Soluția generală a ecuației este: $i = I_1 e^{(-\alpha+j\omega_p)t} + I_2 e^{(-\alpha-j\omega_p)t}$. În momentul conectării condensatorului, la $t = 0$, curentul este nul.

$i(0) = 0 = I_1 + I_2$, adică: $I_1 = -I_2 = I$ și deci:

$i = I\,[e^{(-\alpha+j\omega_p)t} - e^{(-\alpha-j\omega_p)t}]$ sau după formula lui Euler:

$i = 2\,j\,I\,e^{-\alpha t}\sin\omega_p t$. Pentru că la $t = \infty$, primii trei termeni din ecuația (18) sînt nuli și constanta $q_0 = 0$. Din condiția ca tensiunea u_c să nu varieze prin salt, deci în momentul $t = 0$, $u_c(0) = U_c$, rezultă:

$$U = \left|\frac{1}{C}\int i\,dt\right|_{t=0} = -\frac{2\,j\omega_p I}{C(\alpha^2 + \omega_p^2)} = -2j\,L\omega_p I \text{ și } I = -\frac{U_c}{2\,j\,L\omega_p}.$$

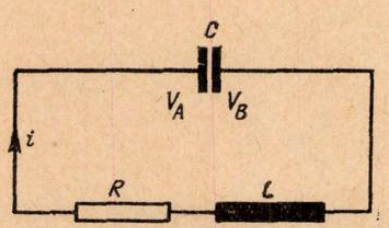


Fig. 14

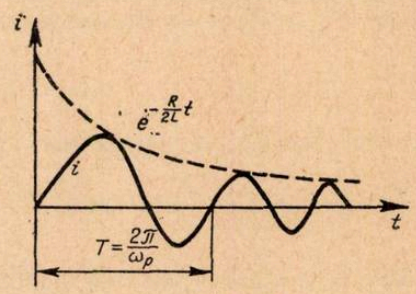


Fig. 15

iar curentul are valoarea $i = -\frac{U_c}{\omega_p L}e^{-\alpha t}\sin\omega_p t$, ceea ce reprezintă o oscilație amortizată cu pulsația proprie de oscilație, dată de fig. 15.

Dacă admitem că bobina are $R = 0$, deci inductanţa este ideală, atunci curentul are expresia :

$$i = -U_c \sqrt{\frac{C}{L}} \cdot \sin \frac{1}{\sqrt{LC}} t \qquad (20)$$

şi reprezintă o oscilaţie neamortizată, ca în fig. 16, cu pulsaţia proprie de oscilaţie :

$$\omega_p = \frac{1}{\sqrt{LC}}, \qquad (21)$$

În acest caz energia cîmpului electric al condensatorului, $1/2\ CU^2$, în timpul unui sfert de perioadă ($T/4$) se transformă în energie a cîmpului mag-

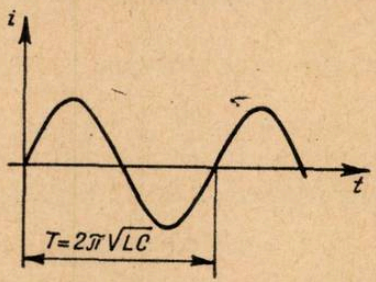


Fig. 16

netic al bobinei, cu valoarea maximă $1/2\ L\ i^2_{max}$. În următorul sfert de perioadă energia cîmpului magnetic trece în energie a cîmpului electric ş.a.m.d. Dar cum în cazul real $R \neq 0$, o parte din energia electromagnetică furnizată iniţial sistemului se transformă ireversibil în căldură, ceea ce determină caracterul amortizat al oscilaţiilor.

Circuite lineare în regim permanent sinusoidal.

În tehnică cel mai mare interes îl prezintă regimul permanent sinusoidal, care se stabileşte în circuitele lineare alimentate cu t.e.m. sinusoidale (alternative). Regimul tranzitoriu al circuitelor de curent sinusoidal — în general de durată scurtă — prezintă interes redus pentru neelectricieni.

T.e.m. sinusoidale cu valoarea medie pe o perioadă, nulă, prezintă avantaje foarte importante în producerea, transmiterea şi utilizarea energiei electromagnetice. Cele mai simple generatoare sînt cele de curent alternativ (sinusoidale). Reducerea pierderilor prin efect Joule în rezistenţa liniilor electrice se realizează tocmai în curent alternativ (c.a.). Cele mai robuste, simple şi ieftine maşini sînt cele de c.a. Dintre tensiunile electromotoare alternative, cele sinusoidale oferă avantaje particulare : pierderi pe linii şi în consumatoare mai mici şi simplificarea calculelor circuitelor electrice (simplificarea calculelor este consecinţa faptului că funcţia sinusoidală este singura funcţie periodică a cărei derivată şi integrală are aceeaşi formă, adică tot sinusoidală). Astfel în circuitele lineare în regim permanent sinusoidal nu numai curentul şi căderea de tensiune rezistivă, dar şi căderile de tensiune inductive $L\frac{di}{dt}$ şi capacitive $\frac{1}{C}\int i\ dt$, sînt sinusoidale.

Circuit linear cu R, L, C serie, în regim permanent sinusoidal.

Fie un circuit format din R, L şi C concentrate şi constante, legate în serie şi aflate sub o tensiune de forma $u = u_m \sin \omega t$, vezi fig. 17. Ecuaţia ce descrie comportarea acestui circuit se obţine din ecuaţia (1) în care se consideră $q_0 = 0$, pentru că u este sinusoidală şi în regim per-

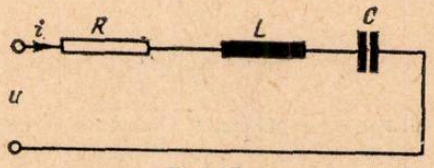


Fig. 17

manent nu poate avea componentă continuă, astfel încît se obţine ecuaţia

$$u = R\,i + L\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{C}\int i\,\mathrm{d}t, \tag{22}$$

a cărei soluţie de regim permanent este soluţia ei particulară :

$$i = i_m \sin(\omega t - \varphi) \tag{23}$$

Rezolvarea circuitului constă în determinarea amplitudinii i_m şi a defazajului φ faţă de u, considerîndu-se cunoscute u, R, L şi C. Înlocuind în ecuaţia (22) valoarea lui i cu expresia (23) se obţine :

$$u_m \sin \omega t = R\,i_m \sin(\omega t - \varphi) + \left(\omega L\,i_m - \frac{i_m}{\omega C}\right)\cos(\omega t - \varphi).$$

Pentru momentele $t_1 = \dfrac{\varphi}{\omega}$ şi $t_2 = \dfrac{\varphi + \pi/2}{\omega}$ se obţin 2 relaţii :

$$\begin{cases} u_m \sin\varphi = \left(\omega L - \dfrac{1}{\omega c}\right) i_m \\ u_m \cos\varphi = R\,i_m \end{cases} \tag{23'}$$

suma pătratelor celor 2 relaţii duce la :

$$u_m^2(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi) = u_m^2 = i_m^2\left[R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega c}\right)^2\right],$$

de unde rezultă :

$$i_m = \frac{u_m}{\sqrt{R^2 + \left(\omega L - \dfrac{1}{\omega C}\right)^2}} \tag{24}$$

şi împărţind prin $\sqrt{2}$, obţinem valoarea efectivă a curentului alternativ :

$$I = \frac{U}{\sqrt{R^2 + \left(\omega L - \dfrac{1}{\omega C}\right)^2}} \tag{25}$$

Expresia $\sqrt{R^2+\left(\omega L-\frac{1}{\omega C}\right)^2}=Z$ se numeşte impedanţa circuitului şi se măsoară în ohmi, (adică)

$$Z=\frac{u_m}{i_m}=\frac{U}{I} \qquad (26).$$

Din fig. 18 se observă că datorită defazării dintre u şi i, raportul valorilor lor momentane (u/i), este o funcţie de timp, care variază de la

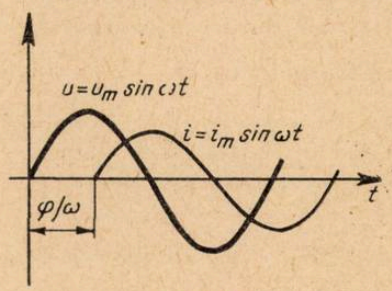


Fig. 18

$-\infty$ (cînd $u<0$ şi $i=0$) la $+\infty$ (cînd $u>0$ şi $i=0$). Un caz particular interesant este cazul în care reactanţa $X=\omega L-\frac{1}{\omega C}=0$ şi u şi i sînt în fază, adică $u=u_m \sin \omega t$, $i=i_m \sin \omega t$, şi raportul u/i este: $\frac{u}{i}=\frac{u_m}{i_m}=Z=R.$

Tangenta unghiului de defazaj se determină din raportul ecuaţiilor (23′):

$$\operatorname{tg}\varphi=\frac{\omega L-\frac{1}{\omega C}}{R}, \text{ deci } \varphi=\operatorname{arc\,tg}\frac{\omega L-\frac{1}{\omega C}}{R}.$$

Pentru circuitele de c.a. sînt introduse notaţiile şi denumirile:

$\omega L=X_L$, reactanţă inductivă;

$\frac{1}{\omega C}=X_C$, reactanţă capacitivă;

$\omega L-\frac{1}{\omega C}=X$, reactanţa circuitului R, L, C, serie.

Cu aceste notaţii $\varphi=\operatorname{arctg}\frac{X}{R}$. Dacă $X_L>X_C$, $X>0$, atunci i este defazat în urma tensiunii cu unghiul φ şi circuitul are caracter inductiv, iar dacă $X<0$, $\varphi<0$, i este defazat înaintea tensiunii cu un unghi φ, circuitul are caracter capacitiv.

Pentru circuitele R,L,C conectate în serie există o anumită pulsaţie ω_0, pentru care reactanţa se anulează. Din $X_0=\omega_0 L-\frac{1}{\omega_0 C}=0$, rezultă

$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ (27). Circuitul R,L,C serie alimentat cu o tensiune sinusoidală avînd aceeaşi pulsaţie, numită pulsaţie de rezonanţă — $\omega = \omega_0$, egală cu pulsaţia proprie a circuitului oscilant L, C, cu $R = 0$ — se numeşte circuit cu rezonanţă de tensiune. Pentru o pulsaţie dată ω, rezonanţa se realizează prin reglarea lui L sau C. Un circuit real cu rezonanţă de tensiune se caracterizează prin :

— impedanţa circuitului are valoarea minimă egală cu rezistenţa lui, $Z_0 = \sqrt{R_0^2 + X_0^2} = R$;

— la valoarea efectivă dată a tensiunii de alimentare, U, valoarea efectivă a curentului este maximă $I_0 = \frac{U}{R}$. De aici rezultă posibilitatea utilizării rezonanţei în radiotehnică. Se modifică valoarea lui C din circuitul rezonator (receptor) astfel încît pentru frecvenţa emiţătorului ales, să se realizeze rezonanţa de tensiune, adică o impedanţă minimă pentru frecvenţa dată.

— tensiunea la borne şi curentul sînt în fază, $\varphi = \text{arctg}\ \frac{X_0}{R} = 0$, iar căderile de tensiune U_L şi U_C egale între ele şi în opoziţie de fază (vezi fig. 19), pot avea valori efective cu mult mai mari decît tensiunea de borne (citeodată ,periculoase).

— raportul $\frac{U_L}{U_R} = \frac{\omega_0 L I_0}{R I_0} = \frac{\omega_0 L}{R} = Q$ (28), se numeşte factor de calitate al circuitului.

Puterea în circuite R,L,C serie, în regim permanent sinusoidal.

Se demonstrează că puterea electrică într-un circuit format numai din R este egală cu $p = ui$. Se demonstrează, de asemenea că puterea electromagnetică momentană, p, schimbată la borne cu exteriorul, de un circuit R,L,C alimentat în curent alternativ, fără cuplaj magnetic cu exteriorul, este egală cu produsul valorilor momentane a tensiunii u şi a curentului i; adică $p = u.i$ (29).

Pentru cazul particular al unui circuit fără surse de tensiune, legat prin două borne cu exteriorul (dipol pasiv), expresia puterii momentane

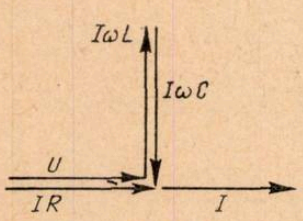


Fig. 19

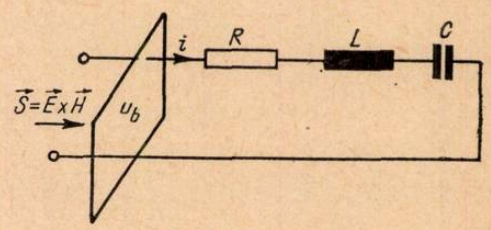


Fig. 20

se poate obţine din legea conservării energiei. Se consideră de exemplu un dipol pasiv format din R,L şi C în serie (fig. 20). Pentru că nu există cuplaj magnetic cu exteriorul, se realizează schimb energetic cu exteriorul numai pe la borne. Din legea conservării energiei rezultă că energia

electromagnetică schimbată în unitatea de timp de dipol, puterea momentană, este egală cu suma variației în unitatea de timp a energiei cîmpului magnetic al bobinei $\left(\frac{dE_m}{dt}\right)$, a variației în unitatea de timp a energiei cîmpului electric al condensatorului $\left(\frac{dE_e}{dt}\right)$ și a energiei care se transformă ireversibil în căldură, în unitatea de timp, pe $R-(i^2R)$.

Variația energiei cîmpului magnetic cît și variația energiei cîmpului electric poate fi pozitivă sau negativă ,dar efectul termic, exprimînd o transformare ireversibilă a energiei, este caracterizat numai prin variații pozitive ale energiei.

Se poate scrie :

$$p = u.i = i^2R + \frac{dE_m}{dt} + \frac{dE_e}{dt} \tag{30}$$

dar :
$$\frac{dE_m}{dt} = \frac{d}{dt}\left(L\frac{i^2}{2}\right) = iL\frac{di}{dt}$$

iar :
$$\frac{dE_e}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{q^2}{2C}\right) = \frac{dq}{dt}\cdot\frac{q}{C} = i\frac{1}{C}\int i\,dt$$

Înlocuind în (30) se obține :

$$p = u.i = i.R.i + iL\frac{di}{dt} + i\frac{1}{C}\int i\,dt \tag{31}$$

Dacă dipolul nu este pur rezistiv tensiunea la borne nu este în fază cu curentul și există intervale de timp în care cele două mărimi sînt de același semn și deci puterea electromagnetică este pozitivă, precum și intervale de timp în care u și i sînt de semne diferite, deci puterea este negativă. În fig. 21 este ilustrat acest lucru.Cînd puterea este negativă ea este cedată de dipol spre generator. Acest lucru se întîmplă în momentele în care suma variațiilor în unitatea de timp a energiei magnetice și a energiei electrice este negativă și în valoare absolută mai mare decît i^2R. În aceste intervale de timp întreaga energie disipată în rezistență se

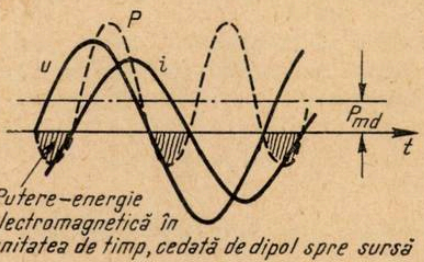


Fig. 21

obține pe seama scăderii sumei energiei cîmpului magnetic și electric. Întrucît suma acestor energii va fi mai mare decît energia disipată în rezistor, va apare și o energie electromagnetică care se propagă de la dipol spre sursă.

În circuitele pur rezistive energia primită în unitatea de timp se transformă total în căldură : $p = i^2R$. În cazul particular al rezonanței de tensiune : $X = 0$, putem scrie : $\frac{dE_m}{dt} = -\frac{dE_e}{dt}$:

$$\frac{dE_m}{dt} + \frac{dE_e}{dt} = i\left(L\frac{di}{dt} + \frac{1}{C}\int i\,dt\right) = i_m \sin\omega t\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right) i_m \cos\omega t = 0$$

Energia furnizată sistemului oscilează între energia cîmpului electric al condensatorului și a cîmpului magnetic al bobinei

Pentru circuitele ideale, exclusiv inductive sau capacitive, puterea activă este totdeauna :

$$P = U \cdot I \cdot \cos\left(\pm\frac{\pi}{2}\right) = 0$$

Circuite lineare în regim permanent nesinusoidal.

T.e.m. produse în generatorul de curent alternativ sînt totdeauna într-o anumită măsură nesinusoidale. În electronică se lucrează frecvent cu tensiuni la borne nesinusoidale (exemplu tensiunile la bornele receptoarelor radio sau tensiunile la bornele receptoarelor lineare conectate în serie cu un redresor, sînt tensiuni nesinusoidale). T.e.m. alternative și tensiunile la borne nesinusoidale, care intervin frecvent în electrotehnică sau electronică, sînt în general funcții periodice cu perioada T, care pot fi descompuse în serie Fourier.

Anailza circuitelor lineare în regim nesinusoidal are la bază descompunerea tensiunilor nesinusoidale dar periodice, în serie Fourier și aplicarea principiului suprapunerii.

Fie u tensiunea nesinusoidală dar periodică de la bornele unui circuit R,L,C serie (cu R,L,C constante și concentrate). Tensiunea u descompusă în serie Fourier are expresia :

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} u_k = \sum_{k=0}^{\infty} u_{km} \sin(k\omega t + \psi_k) \quad \text{cu} \quad \omega = \frac{2\pi}{T}, \tag{38}$$

u_{km} = amplitudinea, $k\omega$ = pulsația și ψ_k = faza inițială a armonicii de ordinul k a tensiunii la borne.

Aplicînd principiul suprapunerii, circuitului linear, curentul din circuit este egal cu suma curenților stabiliți în el de fiecare armonică a tensiunii la borne, presupuse a fi aplicată separat (singură) circuitului :

$$i = \sum_{k=0}^{\infty} i_k, \tag{39}$$

unde armonica de ordinul k se calculează considerînd regimul sinusoidal cu pulsația $k\omega$:

$$i_k = i_{km} \sin(k\omega t + \psi_k - \varphi_k) \tag{40}$$

iar amplitudinea este :

$$i_{km} = \frac{u_{km}}{\sqrt{R^2 + \left(k\omega L - \frac{1}{k\omega C}\right)^2}} = \frac{u_{km}}{Z_k}, \tag{41}$$

şi

$$Z_k = \sqrt{R^2 + \left(k\omega L - \frac{1}{k\omega C}\right)^2}, \tag{42}$$

este impedanţa circuitului pentru pulsaţia $k\omega$. Defazajul φ_k este:

$$\varphi_k = \text{arctg} = \frac{k\omega L - \frac{1}{k\omega C}}{R}, \tag{43}$$

Fig. 22 reprezintă o tensiune nesinusoidală dar periodică.

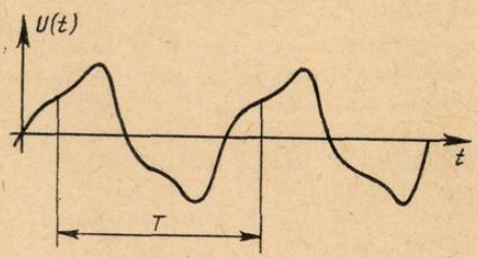


Fig. 22

În cazul particular cînd circuitul este pur rezistiv, avem $\varphi = 0$ şi $Z_k = R$ şi deci $i = \frac{u}{R}$, deci i variază în timp la fel ca tensiunea de la bornele circuitului.

Pentru circuitele pur inductive: $Z_k = k\omega L$

$$i_{km} = \frac{u_{km}}{k\omega L}, \quad i_{1m} = \frac{u_{1m}}{\omega L} \quad \text{deci} \quad \frac{i_{km}}{i_{1m}} = \frac{1}{k} \cdot \frac{u_{km}}{u_{1m}},$$

iar pentru circuitele pur capacitive:

$$Z_k = \frac{1}{k\omega C}, \quad i_{km} = k\omega C\, u_{km}; \quad i_{1m} = \omega C\, u_{1m}, \quad \text{deci} \quad \frac{i_{km}}{i_{1m}} = k\, \frac{u_{km}}{u_{1m}}$$

Rezultă că amplitudinile armonicilor superioare ale curentului sînt micşorate în circuitul cu inductanţă şi amplificate în circuitul capacitiv, în comparaţie cu amplitudinile corespunzătoare ale tensiunii de la borne.

BIBLIOGRAFIE

— Circuite electronice — *M. Savescu, Al. Popescu M. Popescu* — Ed. Tehnică 1967
— Electrotehnică şi electronică — *D. Frănkel* — Ed. Did. şi Pedagogică 1970
— Radiotehnica teoretică şi practică — Ing. *Constantinescu Stelian* — Ed. Militară 1959.

APLICAȚII ALE INTERACȚIEI RADIAȚIEI CU SUBSTANȚA

Lector *DEMIRIAN DANTE**, București

I. În anul 1896 H. Becquerel descoperă fenomenul de radioactivitate naturală (compuși ai uraniului ce emit în mod spontan radiații ce aveau proprietatea de a impresiona placa fotografică, de a ioniza gazele, de a provoca luminescența unor substanțe fluorescente, etc.) În anul 1903 Rutherford și Soddy explică fenomenul de radioactivitate. Studiul radiațiilor emise a dus la concluzia că acestea sînt formate din :

— radiații α — nuclee de heliu dublu ionizat, avînd deci sarcină pozitivă, expulzate din nucleu cu mare viteză (20.000 Km/s) și cu putere de penetrație mică.

— radiații β — alcătuite din electroni de viteză mare, apropiată de cea a luminii. Acestea au putere de penetrație mai mare. Unele elemente radioactive artificiale emit radiații beta alcătuite din pozitroni.

— radiații γ — nu sînt de natură corpusculară ci de natură electromagnetică, avînd lungimea de undă cuprinsă între 6 Å și 0,001 Å. De remarcat că emisia de radiații γ însoțește radiația α sau β (în urma emisiei α sau β, nucleul rezultat se află în stare excitată și trece în stare normală prin emisia unei cuante γ).

În grupul radiațiilor nucleare intră radiațiile electromagnetice penetrante (radiația de frînare numită și radiația Röntgen continuă ce apare la frînarea particulelor încărcate, radiația Röntgen caracteristică ce apare datorită faptului că în urma ciocnirii unui electron cu un atom acesta trece într-o stare excitată și prin revenirea la starea inițială emite energie sub formă de radiație Röntgen cu spectru discontinuu, radiațiile γ, radiațiile de anihilare).

II. Procesele de interacție ale radiației cu substanța.

La trecerea unui fascicul de radiații prin substanță are loc un proces de interacție în urma căruia fasciculul este atenuat (fie prin împrăștierea particulelor din fascicul, fie prin absorbția lor). Se deosebesc două tipuri de atenuări ale fasciculului de radiații :

— atenuare exponențială (tipică radiației γ)

— atenuarea cu parcurs (tipică pentru particule încărcate)

Procesele de interacție ale radiației γ cu substanța sînt :

a. *efectul fotoelectric* — ce constă în smulgerea de electroni din substanțe în urma interacției fotonului cu electronul. O parte din energia, $h\nu$, a fotonului este cheltuită sub formă de lucru mecanic de extracție L_e, restul de energie fiind preluat de electron sub formă de energie cinetică ($E_c = h\nu - L_e$).

b. *efectul Compton* — ce are loc în urma interacției fotonului incident cu un electron slab legat sau liber. În acest proces fotonul cedează numai o parte din energia sa, după interacție micșorîndu-și frecvența. Electronul ciocnit numit electron de recul capătă energia cinetică : $E = h\nu - h\nu'$.

c. *formarea perechilor de electroni* — în urma interacției unui foton cu o energie mai mare de 1,02 MeV cu cîmpul unui nucleu, rezultă o

*) Institutul de Construcții, catedra de Fizică

pereche electron-pozitron. Pozitronul ce rezultă în urma acestui proces se anihilează cu un electron și rezultă două cuante γ.

Atenuarea totală a fasciculului de fotoni la trecerea printr-o substanță este egală cu suma atenuărilor datorate celor trei procese de interacțiune.

Considerînd un strat de substanță de grosimea elementară dx, la suprafața căruia fasciculul de radiații are intensitatea I:

— atenuarea datorită efectului fotoelectric va fi: $(-\Delta I)_f = \tau I dx$ unde τ este coeficientul de atenuare fotoelectrică.

— atenuarea datorită efectului Compton va fi: $(-\Delta I)_c = \xi I dx$ unde ξ este coeficientul de atenuare Compton.

— atenuarea datorită formării de perechi va fi: $(-\Delta I)_p = \varkappa I dx$ unde $\varkappa$ este coeficientul de atenuare pentru formarea perechilor. Atenuarea totală va fi:

$$-\Delta I = \Sigma(-\Delta I) = (\tau + \xi + \varkappa) I dx, \text{ sau}$$

$$-\Delta I = \mu I dx \tag{1}$$

unde $\mu = \tau + \xi + \varkappa$ este coeficientul total de atenuare.

Prin integrarea relației (1) se obține:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{2}$$

care exprimă legea exponențială a atenuării fasciculului de radiații γ, unde I_0 este intensitatea fasciculului înainte de a străbate substanța (pentru $x = 0$), iar I este intensitatea fasciculului după străbaterea stratului de substanță de grosime x.

Relația (2) se mai scrie și sub forma:

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot x} = I_0 e^{-\mu' \rho x} \tag{3}$$

unde $\mu' = \frac{\mu}{\rho}$ se numește coeficient de atenuare masic și se măsoară în $cm^{-1}/g \cdot cm^{-3} = cm^2/g$.

Atenuarea cuprinde absorbția și împrăștierea. În ansamblu coeficientul de atenuare se scrie sub forma:

$$\mu = \mu_a + \mu_i$$

unde: μ_a este coeficientul de absorbție ,iar μ_i este coeficientul de împrăștiere.

III. **Procesele de interacțiune a particulelor încărcate.** (electroni, protoni, helioni).

Procesele de interacțiune a particulelor încărcate cu substanța sînt: ionizarea și excitarea atomilor, împrăștierea și radiația de frînare.

A. *Ionizarea și excitarea atomilor* este cel mai important proces și constă în scoaterea unui electron din atomul ciocnit de către particula încărcată ce traversează substanța. Atomul care a rămas încărcat pozitiv, împreună cu electronul smuls formează o pereche de ioni. Particula incidentă pierde o mică parte din energia sa pentru formarea unei perechi

de ioni, astfel că de-a lungul traiectoriei sale ea poate forma un număr mare de perechi de ioni.

Cînd electronul nu este smuls din atomul lovit de particula încărcată datorită energiei primite, el este ridicat pe un nivel de energie superior, ceea ce constitue excitarea atomului. Electronul smuls de către particula incidentă, prin ionizare (are o energie suficient de mare), este cunoscut sub numele de radiație delta (δ). Ionizarea produsă direct de particula incidentă se numește ionizare primară, iar cea produsă de electronii secundari (δ) se numește ionizare secundară.

Din energia cedată mediului străbătut și numărul de perechi de ioni produși se poate deduce energia W, necesară formării unei perechi de ioni. Pentru aer energia medie necesară formării unei perechi de ioni este $W = 35$ eV, pentru heliu este de 42,3 eV, iar pentru bromura de argint din emulsia fotografică este de 7,6 eV.

B. *Împrăștierea electronilor* este mult mai puternică decît a protonilor sau helionilor, pe de o parte pentru că toate ciocnirile suferite de electroni atît cu electronii orbitali cît și cu nucleele-conduc la împrăștiere, în timp ce la helioni numai ciocnirile cu nucleele (care sînt evenimente destul de rare), cauzează împrăștierea, iar pe de altă parte, din cauza transferului de energie relativ mic, electronii parcurg o distanță mai mare în substanță, ceea ce mărește probabilitatea de împrăștiere.

C. La traversarea substanței, electronii pot interacționa cu cîmpul nucleului printr-un alt proces de interacțiune, care produce frînarea electronilor și transformarea energiei cinetice a acestora în radiații electromagnetice, așa numitele radiații de frînare. Prin acest proces de interacțiune se produc *radiațiile Röntgen.*

IV. Atenuarea fasciculelor de particule încărcate.

Pentru particulele grele (helioni) procesul de ionizare și excitare este singurul proces de interacțiune, astfel că pierderile de energie sînt continui și mici pentru fiecare particulă. Aceasta face ca intensitatea unui fascicul de helioni să rămînă constantă pînă ce la o anumită grosime R, cînd toate particulele din fascicul și-au pierdut aproape toată energia, energia fasciculului scade brusc. (fig. 1). Această grosime R a materialului străbătut, care oprește toate particulele fasciculului, se numește parcurs.

În cazul electronilor apar pierderi mari de energie, datorită electronilor δ, datorită radiației de frînare și a împrăștierii.

De aceea intensitatea unui fascicul de electroni scade cu distanța străbătută într-un mod caracteristic (fig. 2 a și b).

V. Procesele de interacțiune ale neutronilor

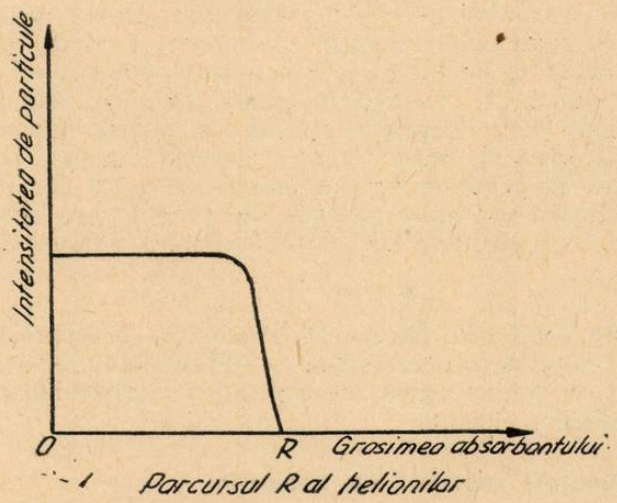
Neutronii interacționează numai cu nucleele, putînd pătrunde în nucleu chiar dacă energia lor este neglijabil de mică.

La ciocnirea unui neutron cu un nucleu pot avea loc următoarele tipuri de interacțiune:

a. *Împrăștierea elastică a neutronului* de către nucleu; în acest caz nucleul nu-și schimbă nici structura și nici starea de excitație. Are loc un schimb de energie cinetică între neutroni și nucleu.

b. *Împrăştierea neelastică a neutronului* de către nucleu; în acest caz are loc o schimbare a stării cuantice a nucleului dar nu şi o schimbare a structurii lui. O astfel de reacţie se poate scrie:

$$n+A \rightarrow n+A'$$



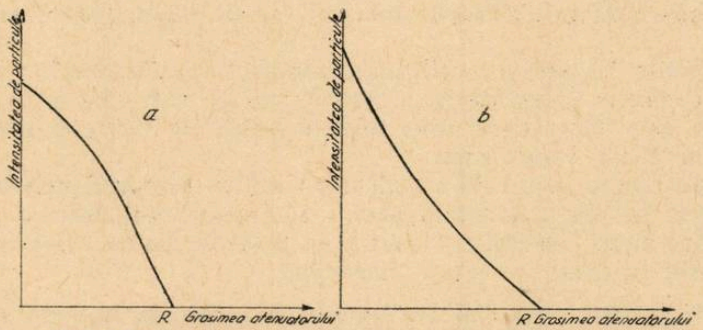


Fig. 2 a. Parcursul R pentru electroni monoenergetici b. Parcursul R pentru electroni cu spectrul energetic continuu.

Fig. 2 a. Parcursul R pentru electroni monoenergetici. b. Parcursul R pentru electroni cu spectru energetic continuu.

unde: n este neutronul, A este nucleul de masă A, A' este nucleul excitat.

Nucleul excitat poate reveni în starea iniţială prin emisia unei cuante γ: $A' \rightarrow A + \gamma$

c. *Schimbarea structurii nucleului*; în acest caz spunem că are loc o reacţie nucleară adevărată. Neutronul este captat de nucleul A şi rezultă o serie de alte nuclee; putem scrie reacţia sub forma:

$$n+A \rightarrow B+C+D.....$$

unde B şi C reprezintă nucleele rezultate în urma capturii neutronului de către A.

Deci la trecerea unui fascicul de neutroni printr-o substanţă, în urma interacţiunii cu nucleele substanţei, intensitatea fasciculului de

neutroni va scădea cu atît mai mult cu cît grosimea de substanţă străbătută va fi mai mare, conform legii :

$$I = I_0 e^{-\sigma N x}$$

unde : I_0 este intensitatea fasciculului de neutroni înainte de a pătrunde în substanţa absorbantă ($x = 0$); I este intensitatea după parcurgerea substanţei; N reprezintă numărul de nuclee în unitatea de volum a substanţei străbătute de fascicul; σ este un coeficient ce caracterizează procesul individual de interacţiune neutron-nucleu, depinde de natura nucleului ciocnit şi de energia neutronilor şi poartă numele de secţiune eficace microscopică de interacţiune neutron — nucleu.

Scoaterea neutronilor din fascicul la trecerea lor prin substanţă este rezultatul celor trei tipuri (a,b şi c) de procese, aşa că asociind fiecărui tip de proces o secţiune eficace microscopică putem scrie :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_i + \sigma_c$$

unde : σ_e este secţiunea eficace microscopică de împrăştiere elastică, σ_i este secţiunea eficace microscopică de împrăştiere neelastică, iar σ_c este secţiunea eficace microscopică de captură a neutronului, cu schimbarea structurii nucleului ciocnit.

VI. Aplicaţiile radiaţiei (în industrie)

Odată cu producerea izotopilor radioactivi în reactorii nucleari, au fost deschise larg posibilităţile folosirii lor în toate domeniile ştiinţei şi tehnicii.

Metodele bazate pe utilizarea radiaţiilor substanţelor radioactive au devenit foarte apreciate în laboratoarele de cercetări şi în secţiile de producţie, uşor adaptabile diferitelor condiţii de lucru şi pentru că nu necesită investiţii importante.

Toate aceste avantaje au făcut posibil ca numărul aplicaţiilor radiaţiilor emise de substanţele radioactive, să crească mult într-un timp scurt.

În linii mari izotopii radioactivi se folosesc fie ca surse radioactive, fie ca trasori radioactivi (atomi marcaţi).

I. *Aplicaţiile izotopilor radioactivi ca surse de radiaţii. Gamagrafia*

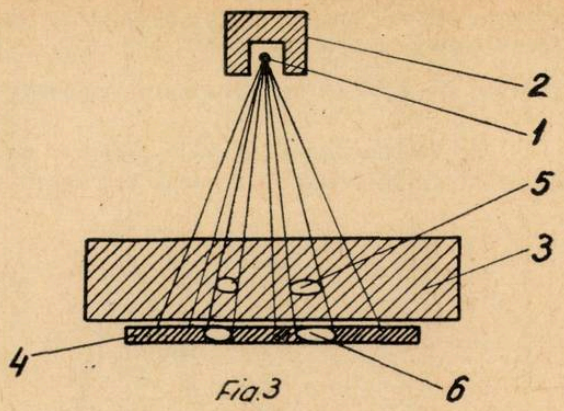
Este o metodă nedestructivă de verificare, al cărei principiu constă în iradierea piesei de controlat cu un fascicul de radiaţii gama şi obţinerea pe pelicula fotografică aşezată în spatele piesei, a imaginii interne a piesei, datorită atenuării diferite a radiaţiilor gama în medii cu densităţi diferite :

A. *Stabilirea poziţiei armăturilor în beton armat.* Pentru determinarea poziţiei transversale a armăturii într-o grindă de beton armat trebuiesc efectuate mai multe expuneri din poziţii diferite, care apoi se interpretează.

O metodă foarte avantajoasă folosită în gamadefectoscopie, este steriometria sau metoda sterioscopică. Prin această metodă se obţine pe film o imagine dublă, prin devierea sursei de radiaţii sub un unghi de $10-15^0$ faţă de poziţia iniţială (fig. 5).

În prima expunere sursa se găseşte în poziţia 1, astfel că cele două bare de oţel apar pe film în a şi b. După devierea fasciculului de radiaţii prin aşezarea sursei în poziţia 2, cele două armături vor apare în a' şi b' :

Fig. 3 Schema de principiu a metodei gamagrafice.
1 — sursa; 2 — container de protecție și colimare; 3 — piesa de controlat; 4 — film; 5 — defect în piesă; 6 — imaginea defectului pe film.



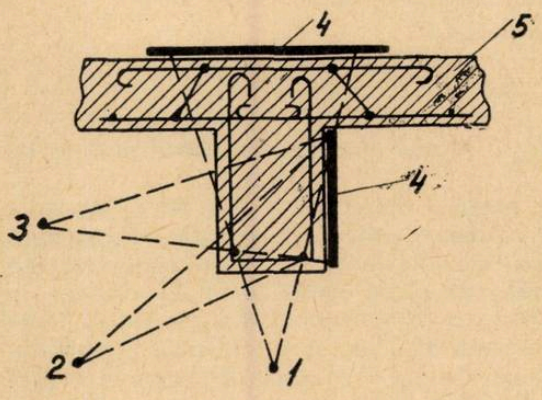


Fig. 4. Poziția focarelor pentru iradierea unei grinzi din beton armat.
1, 2, 3 — sursa radioactivă; 4 — film; 5 — grindă de beton armat.

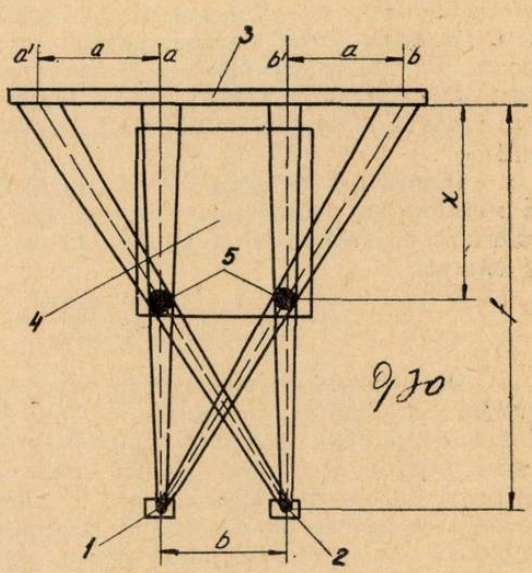


Fig. 5. Metoda sterioscopică folosită în gamagrafia betoanelor. 1 și 2 — sursă radioactivă; 3 — film; 4 — grindă din beton armat; 5 — bare din oțel.

Poziţia exactă a celor două armături se va găsi la intersecţia celor două focare imaginare a surselor 1 şi 2. Calculul exact al locului în spaţiul al barelor de oţel se determină cu ajutorul relaţiei : $x = f\frac{a}{a+b}$.

B. *Determinarea grosimii plăcilor de beton.* Această problemă este de mare importanţă în special în cazurile construcţiilor mai vechi care

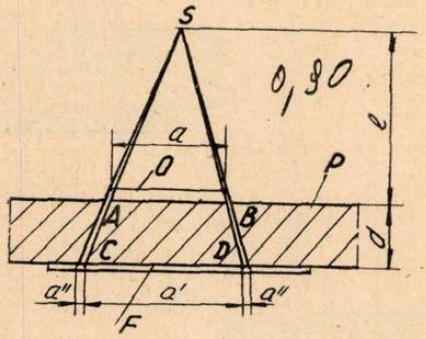


Fig. 6

urmează a fi încărcate cu sarcini utile mai mari şi ale căror planuri de execuţie au fost pierdute.

Radiaţiile γ emise de către sursa radioactivă S (fig. 6) la trecerea prin elementul de beton P, impresionează pelicula fotografică F, aşezată pe faţa opusă a elementului. Densitatea de înnegrire a peliculei este funcţie de grosimea stratului străbătut şi de coeficientul de atenuare a radiaţiei în betonul respectiv. Dacă în faţa elementului de beton P cu grosimea d (care urmează a fi determinată (fig. 5) între sursă şi elementul respectiv se aşează un element etalon 0 a cărei dimensiune a este precis măsurată în laborator, pe filmul F se formează imaginea obiectului etalon, în contrast cu restul imaginii, contrast cu atît mai mare cu cît coeficienţii de atenuare, al betonului şi al etalonului, sînt mai diferiţi. Datorită formei paralelipipedice a etalonului, colţurile acestuia apar negre pe film (porţiunile a), deoarece radiaţiile care străbat aceste colţuri sînt mai puţin atenuate. Din acest motiv, cînd se măsoară pe film lungimea a' a imaginii etalonului, nu trebuie luate în considerare mărimile a''.

Cunoscînd distanţa l de la sursă la elementul de beton, lungimea a a etalonului şi lungimea a' a imaginii acestuia pe film, din relaţia elementară de asemănare a triunghiurilor SAB şi SCD se obţine grosimea d căutată :

$$d = l\left(\frac{a'}{a} - 1\right)$$

Din această relaţie rezultă că eroarea relativă de determinare a grosimii d depinde de erorile cu care se determină mărimile l,a şi a'. Întrucît lungimea etalonului poate fi determinată în laborator cu cea mai mare precizie, distanţa l dintre sursă şi peretele de beton este fixată în prealabil, iar mărimea a' poate fi măsurată pe un negatoscop, rezultă că eroarea cu care se determină grosimea elementului de beton poate fi adusă la o valoare neglijabilă pentru scopuri practice.

C. *Determinarea umidității pămînturilor la suprafață.* Măsurarea umidității pămînturilor la suprafață este de mare importanță pentru lucrările de terasamente de drumuri și căi ferate.

Prin metodele clasice determinarea umidității se face într-un timp îndelungat, deoarece sînt necesare extrageri de probe de pămînt care se protejează prin parafinare, se transportă la laborator, unde măsurarea umidității se efectuează prin cîntărire, evaporare în etuvă și recîntărire. Metoda bazată pe utilizarea fasciculelor de neutroni permite măsurarea directă a umidității, cu indicații imediate și fără distrugerea materialului de probă.

Principiul metodei. Neutronii rapizi emiși de o sursă de neutroni, cînd se ciocnesc cu nucleele atomilor mediului, la fiecare ciocnire își pierd o parte din energia cinetică. Pierderea medie de energie este cu mult mai mare la ciocnirea cu nucleele atomilor de masă atomică mică (în cazul umidității din sol cu atomii de hidrogen din apă), decît la ciocnirea cu nucleele atomice mai grele. Procesul de împrăștiere și încetinire a neutronilor continuă pînă cînd energia cinetică a neutronilor se apropie de energia termică, adică de 0,025 eV. După ce ajung la energia termică, neutronii care vin în contact cu detectorul sînt înregistrați de acesta Numărul neutronilor înregistrați crește odată cu creșterea atomilor ușori în mediul de măsurat.

Aparatul este constituit din două părți demontabile. Partea superioară constituie joja de umiditate propriu zisă, umplută cu parafină, pe de o parte pentru atenuarea (din motive de protecție) fluxului de neutroni rapizi ai sursei, iar pe de altă parte, pentru a împrăștia neutronii termizați de către parafină în mediul de măsurare (pentru a mări sensibilitatea). Partea inferioară constituie capacitatea de referință și este umplută tot cu parafină.

Cu ajutorul capacității de referință se măsoară viteza de numărare de referință R_r (puls/minut), necesară pentru a elimina erorile de măsurare a vitezei de numărare la determinarea umidității (R_u) solului, erori

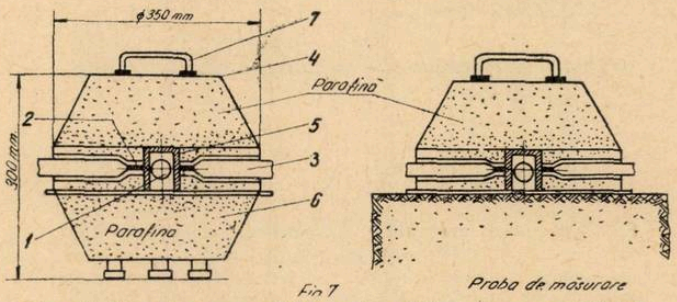


Fig. 7. Aparat de suprafață pentru determinarea umidității.
1 — detector de neutroni; 2 — sursă de neutroni rapizi; 3 — tijă pentru sursă din alamă umplută cu parafină; 4 — carcasa jojei; de neutroni; 5 — ecran din cadmiu pentru neutroni termici; 6 — capacitatea de referință; 7 — mînerul aparatului.

datorate variației în timp a activității sursei (ca urmare a timpului scurt de înjumătățire a poloniului) precum și variației sensibilității în timp a sistemului electric (ca urmare a îmbătrînirii). Ca detector se folosește un contor proporțional cu BF_3 (triflorură de bor) îmbogățit cu B^{10}, iar ca

sursă de neutroni se foloseşte un amestec de Po—Be cu activitatea 100 mCi.

Instalaţia electrică a aparatului cuprinde un discriminator care taie pulsurile rezultate din radiaţiile gama, cu amplitudinea sub 0,8 mV.

Pentru determinarea umidităţii, între sursă şi materialul cercetat se interpune un strat de parafină de circa 4 cm grosime avînd rolul de moderator al neutronilor rapizi, înainte de intrarea lor în materialul cercetat, în vederea reducerii parcursului lor prin acest material.

În felul acesta se obţine o viteză de numărare mai mare şi o micşorare a erorilor de determinare. Se măsoară vitezele de numărare R şi R_u, se face raportul lor pentru un anumit material şi se citeşte pentru acest raport, procentul de umiditate de pe curba etalon $u = f\ (R_u/R_r)$ trasată pentru materialul respectiv, cu diverse umidităţi. Curba etalon pentru diverse materiale (sol, nisip, etc.) se stabileşte prin etalonarea pe un model din materialul respectiv, introdus într-un vas cilindric cu $Ø = 30$ cm şi înălţimea 30 cm, în care se introduc anumite cantităţi de apă, umiditatea pentru comparare determinîndu-se prin metoda gravimetrică obişnuită. Aparatul are o rază de acţiune de aproximativ 20 cm, care scade odată cu creşterea umidităţii.

D. *Măsurarea umidităţii în adîncime a pămînturilor.* În vederea amplasării unor construcţii este necesar să se cunoască umiditatea solului la adîncimi mai mari. Aparatura radiometrică folosită în acest scop se deosebeşte ca formă de aceea din fig. 7, principiul de funcţionare fiind acelaşi. În solul de măsurat se execută o gaură de sondă care se tubează şi în care se introduce aparatura din fig. 8, denumită sondă neutronică. Adîncimea pînă unde se introduce sonda neutronică (fig. 9) este în funcţie de necesitatea cunoaşterii umidităţii, după scopul urmărit.

Măsurarea procentului de umiditate se poate face de-a lungul găurii de sondă în mod continuu, rezultatul fiind înregistrat pe o diagramă ce

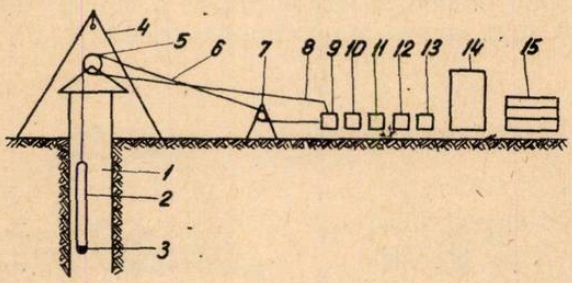


Fig. 8. Schema generală a dispozitivului neutronic pentru măsurarea umidităţii solului.
1—coloana tubată; 2—sondă de măsurare; 3—sursă de neutroni; 4—trepied; 5—scripete de lansare; 6 — cablu; 7—tambur; 8—cabluri de conexiune; 9—capacitate calibrată; 10—container; 11—dispozitiv de control; 12 — —oscilograf; 13— sursă de alimentare; 14 — integrator; 15—înregistrator.

are pe abscisă adîncimea în metri, iar pe ordonată procentul de apă pe unitatea de volum.

Pentru corectarea variaţiei în timp a activităţii sursei de neutroni şi a sensibilităţii aparaturii, se face etalonarea sursei de neutroni înaintea fiecărei măsurători, folosind o capacitate de calibrare, compusă dintr-un

cilindru de parafină introdus într-o tobă de tablă subțire avînd grosimea pereților de parafină de 10 cm și lungimea de 45 cm. Etalonarea sondei se face prin măsurarea indicațiilor integratorului, în puls/minut, cu sonda introdusă în capacitatea de calibrare, numărul de puls/minut fiind luat întotdeauna ca unitate. Toate măsurătorile ulterioare se efectuează prin împărțirea indicațiilor sondei la această valoare. Calibrarea sondei pentru măsurări în sol se face prin determinarea dependenței dintre indicațiile aparaturii și umiditatea solului, pe un model (rezervor umplut cu nisip avînd umiditatea cunoscută) stabilindu-se dependența indicațiilor integratorului (puls/minut) în funcție de umiditate.

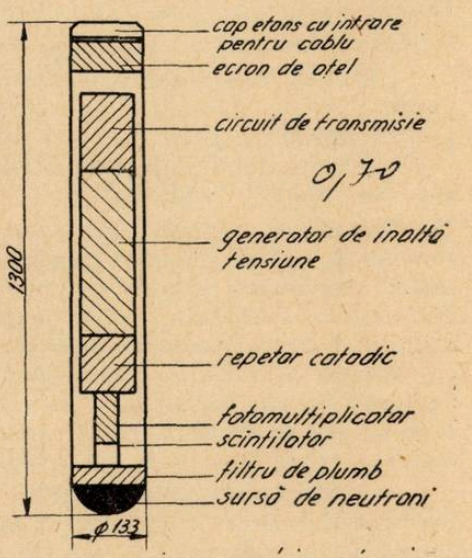


Fig. 9. Schema sondei neutronice

II. *Aplicațiile izotopilor ca trasori radioactivi (atomi marcați).*

Metoda atomilor marcați sau a indicatorilor radioactivi este folosită pentru cercetarea fazelor succesive ale unor procese fizice sau chimice. Ea se bazează pe faptul că un element radioactiv își manifestă în orice moment prezența prin radiațiile ce le emite, așa că se poate urmări cu multă exactitate prezența și drumul descris de element în timpul acestor procese.

A. *Măsurarea vitezelor de curgere a fluidelor prin conducte.* Metoda se bazează pe cronometrarea timpului de trecere a unui val de trasor radioactiv între două puncte separate între ele printr-un volum de conductă determinat. Pentru determinarea vitezei se alege o conductă

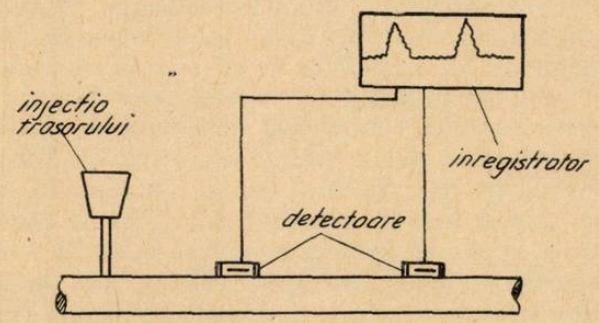


Fig. 10. Măsurarea debitului cu două contoare.

cu diametru uniform și fără derivații laterale (fig. 10). Trasorul se injectează repede într-un punct apropiat de prima secțiune, unde se face cronometrarea la trecerea trasorului prin dreptul detectorului. În cele două puncte de cronometrare se montează cîte un detector ce se leagă împreună

la un amplificator, pentru a înregistra pe aceeași diagramă picurile trasorului în cele două puncte considerate.

Prin împărțirea volumului conductei, dintre cele două puncte, la timpul dintre picuri, rezultă debitul de curgere, iar prin împărțirea distanței dintre contoare la timpul respectiv, se obține viteza liniară de curgere.

Metoda este practică numai dacă se folosesc trasori ce emit radiații gama. Pentru conductele de apă cel mai potrivit izotop este ^{24}Na, iar pentru produsele petroliere, cei mai potriviți sînt izotopii ^{60}Co, ^{124}Cs, și ^{140}Ba. Pentru conductele cu diametru sub 25 cm, este suficientă o cantitate de trasor 30—50 mCi.

B. *Măsurarea volumelor de lichid.* Măsurarea volumelor de lichid din recipiente închise prezintă uneori dificultăți din cauza dimensiunilor și a formei neregulate a recipientului, ori din cauza spumei sau a stării de turbulență a lichidului. În cazul existenței unui sistem de agitare a lichidului în recipient, măsurarea se poate face cu radiotrasori. Pentru aceasta se adaugă la lichidul din recipient un volum determinat V de soluție radioactivă cu activitatea specifică C, cunoscută. Amestecul se agită bine și apoi se scoate o probă căreia i se determină activitatea specifică c. Volumul V al lichidului din recipient se determină cu relația : $V = vC/c$

C. *Studiul materialelor hidroizolante.* Pentru realizarea unui beton impermeabil sau cît mai puțin permeabil, unul din procedeele folosite constă în introducerea în amestecul de beton, în timpul preparării lui, a diferitelor feluri de adaosuri : beton cu adaosuri bituminoase, beton cu adaosuri de minerale argiloase (silicați complexi), beton cu adaosuri de polimeri, etc.

Pentru studiul acestor materiale s-au executat cuburi de beton cu adaosuri pe bază de polimeri (aracet și latex de cauciuc) și adaosuri pe bază de minerale argiloase (bentonită și apostop) (6).

Cuburile s-au construit din beton cu dozajul 300 kg ciment/m^3 avînd raportul apă-ciment egal cu 0,6, cu dimensiunile 100 × 100 × 100 mm și conținînd în compoziția lor 2% din materialele enumerate mai sus.

Fiecare cub a fost prevăzut la partea superioară cu un gol de formă paralelipipedică cu dimensiunile 60 × 60 × 60 mm, în scopul turnării în el a soluției radioactive. S-a ales ca sursă radioactivă ^{65}Zn care emite radiații cu energia de 1,118 MeV și avînd timpul de înjumătățire $T = 250$ zile. Activitatea sursei radioactive a fost calculată în funcție de doza necesară înnegririi optime a filmului, de atenuarea radiației în aer și în materialul de cercetat, etc. Soluția radioactivă de ^{65}Zn s-a turnat cu ajutorul unei siringi în golul fiecărui cub și s-a așteptat un timp de 10 ore pentru ca ea să pătrundă în masa cubului de beton. După acest timp, soluția care nu a reușit să pătrundă a fost aspirată cu siringa. Apoi părțile laterale și de dedesubt ale fiecărui cub au fost înfășurate cu film Röntgen și lăsate un timp t (timpul de expunere). După expirarea timpului de expunere, filmele au fost scoase și developate. Înnegrirea S a fiecărui clișeu a fost determinată la microfotometru. Înnegrirea este funcție de intensitatea E a radiației ce cade pe film și de timpul de expunere t, conform relației : $S = f(\log E.t)$

Cum timpul t a fost același pentru toate cuburile, înseamnă că înnegrirea diferită se datorește intensității diferite a radiației, care este funcție

de permeabilitatea substanţei radioactive în beton. În felul acesta s-a putut face o comparaţie între calitatea materialelor hidroizolante folosite.

D. *Verificarea funcţionării schimbătoarelor de căldură.* În schimbătoarele de căldură lichidul care trebuie răcit curge printr-o serie de

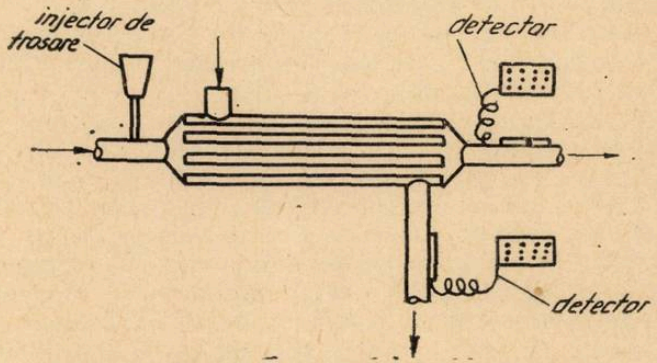


Fig. 11. Scurgeri în schimbătoarele de căldură.

ţevi paralele situate în corpul schimbătorului, iar lichidul răcitor (apa) care preia căldura de la lichidul ce se răceşte, curge printre ţevi. În caz de defectare a vreuneia dintre ţevile schimbătorului, lichidul care trebuie răcit ajunge în apa de răcire şi se pierde. Verificarea schimbătorului de căldură se făcea prin demontare şi implică oprirea procesului. Cu ajutorul izotopilor radioactivi, controlul se poate face cu schimbătorul în funcţie, adăugîndu-se în lichidul care trebuie răcit o cantitate mică de trasor radioactiv de viaţă scurtă, gama-activ şi urmărind apariţia lui în apa de răcire cu ajutorul unui contor aşezat pe conducta de ieşire a apei.

Dacă controlul înregistrează un număr de pulsuri /minut superior fondului, înseamnă că schimbătorul are scurgeri, deci este defect.

VII. Alte aplicaţii

A. **În biologie** este foarte important să se cunoască drumul carbonului, al fosforului, al iodului, etc. în organism. Toate aceste elemente au izotopi radioactivi. Adăugîndu-se la elementele din care se pregătesc preparatele introduse în organism, izotopii lor radioactivi în cantităţi necesare pentru detectarea radiaţiilor lor, biologul capătă posibilitatea studierii nemijlocite a căilor şi a vitezei schimbului de substanţe.

B. **Măsurarea volumului sîngelui în organismele vii.** Se extrage de la un pacient o cantitate mică de sînge. Această cantitate de sînge se amestecă cu o soluţie slabă de fosfor-32 radioactiv. Globulele roşii ale sîngelui înglobează o cantitate de fosfor radioactiv fără a suferi vreun efect vătămător. Se măsoară radioactivitatea soluţiei obţinute, care apoi se introduce în circuitul sanguin. După un timp oarecare, pacientului i se extrage o nouă cantitate de sînge a cărui radioactivitate este desigur mai mică decît cea a soluţiei introduse. Cunoscîndu-se cantitatea şi radioactivitatea sîngelui iniţial introdus, cum şi radioactivitatea finală a sîngelui, se poate calcula cantitatea lui totală în organism.

C. Cu ajutorul atomilor marcaţi s-au obţinut noi date importante referitoare la **fotosinteză.** Printr-un vas cu alga marină clorela s-a trecut

bioxid de carbon marcat cu carbon-14 radioactiv. După un anumit interval de timp (dela 5 secunde pînă la cîteva minute), fotosinteza a fost întreruptă, iar algele au fost supuse analizei chimice.

Astfel s-au putut determina compuşii în care s-a fixat bioxidul de carbon, cum şi lanţul transformărilor lor ulterioare.

D. **În medicină**, cu ajutorul iodului-131 s-a putut face constatarea timpurie a defecţiunilor funcţionale ale glandei tiroide. Glanda tiroidă absoarbe în mod selectiv iodul introdus în organism, iar viteza de absorbţie a iodului depinde de funcţionarea normală a glandei. Adăugînd iodului o mică cantitate de izotopi radioactivi (iod—131), cu ajutorul unei aparaturi de înregistrare a radiaţiilor se pot obţine date cu privire la viteza de acumulare a iodului în glanda tiroidă.

Prin acţiunea unor doze mari de radiaţii s-a reuşit să se obţină modificarea proprietăţilor ereditare ale multor plante. Majoritatea mutaţiilor s-au dovedit a fi nefolositoare şi chiar vătămătoare, însă au existat şi unele extrem de valoroase ca de exemplu : mutanţi ai ovăzului şi ai pătlăgelelor roşi, care s-au dovedit stabili faţă de bolile obişnuite ale acestor plante.

Au fost stabilite doze de iradiere după care legumele şi fructele păstrate prin metodele obişnuite nu-şi pierd gustul şi calităţile nutritive, timp de 2 ani.

INTUIREA UNOR LEGI ALE MECANICII

Ing., licenţiat în matematică, *M. TRIŢĂ*, Bucureşti

I. Referirea la cîteva experienţe efectuate cu taburelul rotitor

1. Urcăm un elev (E) pe un taburel (T) fig. 1, care se poate roti în jurul axei verticale. În timp ce E are mîinile întinse orizontal, imprimăm *din exterior* o mişcare de rotaţie sistemului S (=E+T); în timp ce E îşi retrage mîinile lîngă corp, se constată că S îşi măreşte spectaculos viteza de rotaţie. Explicarea are loc în baza teoremei conservării pe verti-

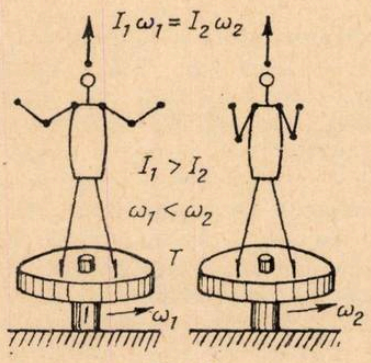


Fig. 1

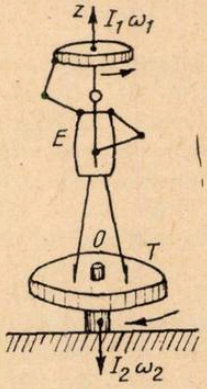


Fig. 2

cala (OZ) a momentului impulsului ($I\omega$). Într-adevăr $\mathfrak{M} = \triangle K/\triangle t = \triangle(I\omega)/\triangle t$, iar forţele exterioare reducîndu-se la greutatea proprie, paralelă cu OZ, $\mathfrak{M}=0$ sau $I\omega=Ct$, care, pentru cele două poziţii, $I_1\omega_1=I_2\omega_2$ (în care I şi ω sînt momente de inerţie şi viteze unghiulare); dar $I_1 > I_2$, rezultînd $w_2 > w_1$.

2. Dacă lui E, aşezat tot în picioare pe T (fig. 2) i se pune în mîini un rotor R (un giroscop) nepus în rotaţie, al cărui ax îl ţine *vertical*, S rămîne mereu în nemişcare; dar dacă E începe să rotească pe R (cu ω_1) cu o mînă, într-un sens (ţinînd axul *strîns lîngă corp* cu cealaltă mînă) se constată că S se roteşte (cu ω_2) în *sens contrar*. Explicaţia este dată tot de conservarea pe OZ a momentului impulsului: această proiecţie, nulă iniţial, trebuie să rămînă mereu nulă (fiindcă nu au intervenit solicitări din afara lui S), iar $I_1\,\omega_2 + I_2\omega_2 = 0$, confirmă compensarea respectivelor momente cinetice.

3. Dacă lui E aşezat tot în picioare, i se dă în mîini, în poziţie tot verticală, R, deja în mişcare de rotaţie (cu ω_1), nu se întîmplă nimic deosebit, adică S rămîne fix (fig. 3a). Dar dacă E începe să încline axul către orizontală, $I_1\,\omega_1$, care este aşezat pe axul lui R, începe a-şi micşora proiecţia pe verticală, micşorare ce va fi compensată de $I_2\omega_2$, variabil, al sistemului S, cu ω_2 de acelaşi sens cu ω_1, încît $I_1\omega_1$ iniţial să rămînă constant. Dacă s-ar fi dat lui E, în mîini, axul în poziţie orizontală (fig. 3 b), cu R de asemenea în rotaţie (cu $I_1\omega_1$), S nu se mişcă; dar dacă E aduce, prin rotire, axul către verticală, sistemul (cu proiecţia lui $I_1\omega_1$, *nulă iniţial*), începe să se rotească (cu ω_2) invers lui ω_1, încît $(I_1\omega_1 + I_2\omega_2) = 0$, şi experienţele se pot multiplica la fantezia lui E.

Dar o întrebare elementară se pune de către oricine, care nu se mulţumeşte cu simpla formulare $I\omega = \text{Ct}$, ci doreşte să ştie *care este motivul* modificărilor mişcărilor de mai sus, pentru că se ştie că numai forţele au calitatea de a modifica o mişcare. *Este ceea ce vom evidenţia în cele ce urmează*, fiindcă teorema conservării momentului cinetic arată numai *cum* se efectuează mişcarea, nu şi „*cine*" o efectuează.

Voi anticipa asupra concluziilor, afirmînd că efectul forţei Coriolis (F_c) constituie cauza modificării mişcărilor menţionate (exceptînd 2), sau efectul Giroscopic, care este unul şi acelaşi lucru (în cazul problemelor 3).

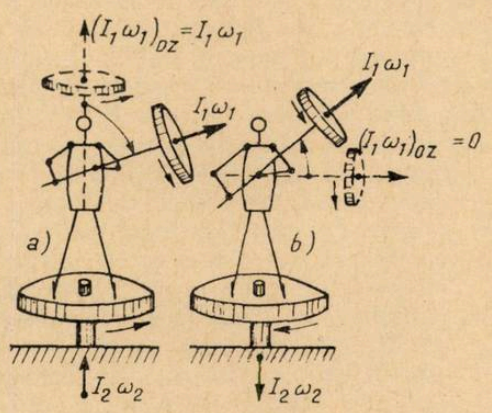


Fig. 3 a b

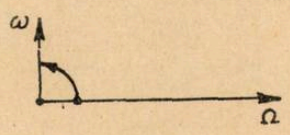


Fig. 4

II. Intuirea fenomenelor ce iau parte în probleme.

A. *Efectul GIRO* este definit astfel: dacă un rotor R (fig. 4) ce se roteşte cu viteză unghiulară Ω, este supus acţiunii unui cuplu, ce provoacă rotaţia cu viteza unghiulară ω, mişcarea sistemului se efectuează

astfel încît axul lui R (cu Ω) se rotește spre axul cu ω, pe drumul cel mai scurt, și cu Ω și ω de același sens.

B. *Forța F_c o vom intui în cele ce urmează*:

1. Este cunoscut că mișcarea unui punct material M, este bine definită de două elemente: traiectorie și lege de mișcare (relație între s și t, spațiul fiind măsurat pe curbă de la un reper fix de pe ea).

2. Este iarăși cunoscut că M mișcîndu-se pe o curbă plană, este supus la două accelerații: a_t (tangențială) și a_n (normală la curbă în M); dar dacă o dată cu mișcarea lui M pe curbă, rotim și planul curbei, va apare o a treia accelerație, denumită CORIOLIS sau complementară (a_c), care multiplicată cu (m), rezultă F_c pe care în realitate o intuim; ea are direcția perpendiculară pe planul curbei.

3. Ne vom folosi de o experiență ajutătoare, pentru intuirea lui F_c': presupunem că vrem să prindem un tren sau un tramvai (Tr) din fugă; în cazul cînd viteza noastră în momentul prinderii, este *mai mare* decît a lui, corpul nostru (C) va fi împins înainte, adică va apăsa Tr prin mîini și picioare (legătura între C și Tr) și ne întrebăm, din ce cauză? Fenomenul se explică pe mai multe căi: cînd C trece de la viteza V la viteza v, a lui Tr, C întîmpină o frînare din partea lui, o dezaccelerare și este deci împins înainte de forța de inerție, prin legăturile ce are cu Tr, acesta din urmă mărindu-și viteza din această cauză. A 2-a interpretare: C are acumulată o energie $mV^2/2$ înainte de a prinde pe Tr, iar la prinderea lui C este obligat să-și reducă viteza și deci și energia la $mv^2/2$; surplusul de energie duce la împingerea lui C înainte (în sensul în care era dirijată), care ,prin legăturile ce are cu Tr, îi mărește acestuia viteza. Dacă din contră, C are $V < v$, el este tras (tîrît), iar viteza lui Tr micșorată.

Și acum, să considerăm o platformă rotitoare, cu Ω vertical în sus, de 10 m diametru, ca la „moși", conică, dar cu generatoarele ușor înclinate în sus. Dacă experimentatorul E [care este așezat dincoace de bara fixată în lungul unei generatoare, cu doi stîlpi verticali de cîte un metru, formînd o balustradă, fig. 5], pășește din P_2 spre P_1 (adică apropiindu-se de axa de rotire), *va simți, va intui* că este presat spre bară în sensul de rotire, amintindu-i de luarea din mers a tranvaiului cu $V > v$. Această presiune este exercitată de către F_c pură. [În P_2, E se află în echilibru dinamic. Dacă platforma ar fi avut forma suprafeței apei dintr-un pahar rotit în jurul axului cu aceeași Ω, locul P_2 ar fi putut fi oricare pe „platformă]. Se înțelege că, dacă E se deplasează de la P_1 spre P_2, bara va acționa asupra lui E cu aceeași F_c. Explicarea este simplă: cînd E trece din P_2 (cu v_2) în P_1 (cu $v_1 < v_2$) —așa cum se întîmplă cu tramvaiul luat în fugă — surplusul de energie presează pe E către bară; Și dacă intuirea lui F_c o raportăm la sistemul (E + T) din problema (1), constatăm că E cu mîinile întinse, corespunde poziției P_2, iar strînse, lui P_1, în care acțiunea lui F_c m *mărește viteza unghiulară a sistemului. F_c, variabil*, acționează imediat ce începe retragerea mîinilor și în mod continuu.

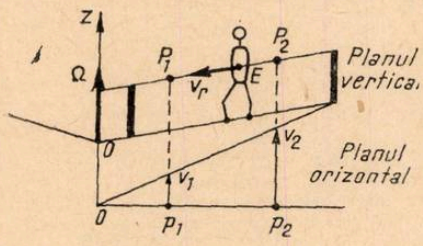


Fig. 5

Dacă rotim în jurul unei verticale, un jgheab orizontal (format dintr-o țeavă tăiată longitudinal printr-un plan orizontal) în care așezăm o bilă vopsită, vom constata că bila se va deplasa spre exterior, dar în același timp se va urca pe peretele dinapoi al jgheabului, lăsînd o urmă

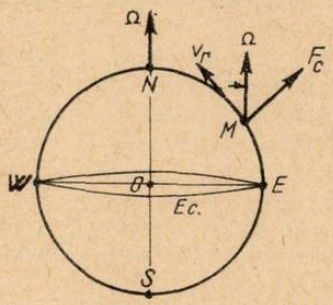


Fig. 6

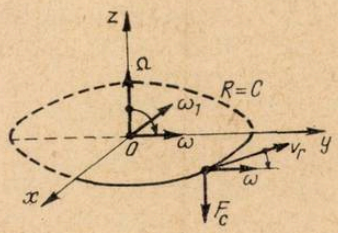


Fig. 7

(elice) pe diversele generatoare întîlnite. F_c, orizontală și perpendiculară pe axa jgheabului, este forța care obligă bila să urce.

Un punct ce cade pe verticală (adică apropiindu-se de axa de rotire a Pămîntului) este deviat spre Est (adică înaintea mișcării verticalei) de către F_c.

Numind v_r viteza relativă a lui E (față de platformă) dirijată de la P_2 spre P_1, în lungul barei, F_c acționează asupra lui E în sensul mișcării barei, perpendicular pe v_r și Ω, indicînd deci o înșurubare cînd rotim pe v_r spre Ω. Ea este forța care face ca în emisfera nordică a Pămîntului (fig. 6): apele curgătoare să sape în malul drept; șina din dreapta a căii ferate cu sens unic, să se uzeze mai mult; vînturile alizee să fie deviate spre dreapta în apropiere de Ecuator. În emisfera sudică, F_c presează spre stînga sensului de mers (al trenului ;...). Numai pe Ecuator F_c este înglobată în forța centrifugă, mărind-o dacă v_r are același sens cu rotirea Pămîntului și micșorînd-o dacă are sens contrar. Acest efect de apăsare și săparea în malul drept a rîurilor, a fost observat și de geografi, și poartă numele de *efectul BAER*.

4. Și acum, să arătăm identitatea între *efectul* F_c și *efectul giroscopic* în problemele speciale de mai sus. Considerăm un rotor R (fig. 7) din care reținem un singur cerc ($R = C$), cu axul vertical și viteza unghiulară Ω dirijată vertical în sus. Fiecare punct M al cercului are o viteză relativă $v_r = \Omega r$. Dacă imprimăm lui R o viteză unghiulară ω în jurul lui 0y, punctul M va fi acționat în jos de către $F_c = 2\ mv_r\ \omega \sin (v_r, \omega) = 2\ mr\ \Omega\ \omega \sin (v_r, \omega)$]. Jumătatea lui R de partea pozitivă a lui Oy va fi acționată în jos, iar cealaltă, în sus, formînd un cuplu care rotește sistemul în jurul axei Ox, adică pe Ω spre ω, aceasta nefiind decît efectul GIROSCOPIC, provocat de aplicarea rotației perturbatoare ω, rotorului R (cu Ω), cum am precizat mai sus.

III. Intuirea problemelor din I

1. Am arătat (mai sus) că strîngerea mîinilor lui E către corp nu este decît deplasarea lui E din P_2 în P_1 în experiența în care am intuit F_c, iar aceasta din urmă intuiește mărirea vitezei experimentatorului (a patinatorului pe gheață...,) în jurul verticalei, prin presiunea mîinilor solidare cu corpul.

2. Pentru problema (3) în care (E + T) este fix, iar R în mişcare de rotaţie cu sensul lui Ω spre exterior, pe axul orizontal (fig. 8):

— *Pe cale giro.* Înclinarea pe verticală în sus constituie un cuplu (perturbator) ce produce rotaţia ω (aşezată pe Ox), care atrage pe Ω, imprimînd sistemului S (=E+T) o mişcare orizontală ,fiindcă axul este solidar cu mîinile şi cu corpul lui E, la rîndu-i solidar cu T);

— *Pe cale* F_c, este suficient a privi aceeaşi fig. 8; totalitatea forţelor F_c aplicate semirotorului din faţa planului yOz, sînt dirijate înspre Oy negativ, iar pentru cealaltă parte, spre Oy, pozitiv, formînd un cuplu ce răsuceşte R în jurul diametrului vertical şi deci întreg sistemul S, în acelaşi sens, adică cu ω_1 dirijat în jos.

Înclinarea spre verticală în jos — din aceleaşi motive — determină S să se rotească, tot orizontal, cu ω_1 în sus. Alternînd rotirea axului R în sus şi în jos, S se va roti tot alternativ în plan orizontal. În mod analog se discută problema întîia din (I—3).

Pe motivul că rotorul înclinat în plan *vertical* produce rotiri în plan *orizontal*, se mai spune că GIROSCOPUL este un transformator de cuplu. Este de observat că, în general, curba pe care se mişcă M cu v_r, nu mai este un cerc rotitor ce are acelaşi v_r, simultan pentru toate punctele curbei, iar efectul lui F_c nu mai este identic cu efectul giro.

3. Şi acum cînd ştim a intui forţa Coriolis (F_c), să ne înapoiem la fig. 3b, şi să transformăm R ca în fig. 9, adică încadrîndu-l într-o carcasă din două cercuri din sîrmă, sudate, aşezate în plane perpendiculare, iar axul lui terminat cu două mici sfere: am realizat un giro pentru experimentare. După ce punem pe R în rotaţie rapidă (Ω) cu ajutorul unei sfori înfăşurate pe ax (căreia i-am introdus un capăt într-un orificiu practicat pe ax), aşezăm axul cu un capăt pe farfurioara suportului S. Prin căderea în plan vertical, R îşi creează înclinarea *în jos* [NUTATIA, ceea ce experimentatorul efectua cu braţele în problemele (I—3) aşezat pe taburel] şi sistemul se mişcă apoi *orizontal* (PRECESIA), eliminînd paradoxul ce apare în mişcarea giroscopică, în sensul că solicitarea are loc în plan *vertical* (în jos), iar sistemul se roteşte *orizontal*. Curba descrisă de un punct de pe ax (o cicloidă sferică) se aseamănă cu nişte arce de elipsă cu concavitatea în sus, sudate între ele (⌣⌣), a căror ampli u-

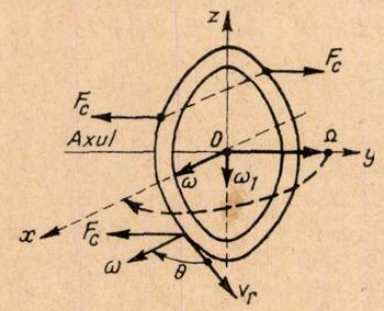


Fig. 8

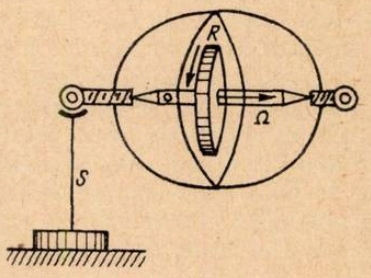


Fig. 9

dine pe verticală este (pentru un giroscop de cca. 200 g) sub 2° şi se efectuează în 2,5 sutimi de secundă, aşa că nu poate fi distinsă cu ochiul, pe cînd mişcarea orizontală (Precesia) se efectuează continuu (în acelaşi sens) şi aproape orizontal, fiind luată, la prima vedere, drept singura mişcare.

Un veritabil giroscop pentru experimentare în Laboratoarele de fizică, se poate realiza dintr-o roată de bicicletă (sau orice altă roată), al cărei ax prelungit cu o țeavă, poate oscila în plan vertical în jurul unui cui C fixat orizontal în capătul crestat în formă de U al unei bare cilindrice verticale, ascuțită la capătul inferior, și așezată într-un suport ce-i

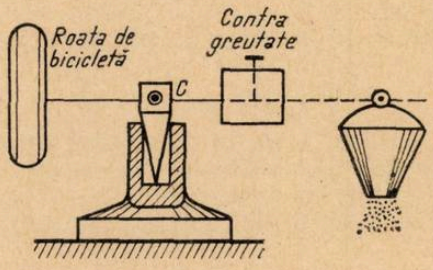


Fig. 10

permite rotația cu ușurință în jurul axului propriu (fig. 10). Variind distanța contragreutății la axa suportului, obținem viteze diferite de precesie, precum și inversarea lor. Dacă în locul contragreutății agățăm o gălețică cu nisip ce se scurge continuu, vom asista la o precesie încetinitoare pînă la anulare (cînd centrul de greutate al sistemului a ajuns în dreptul axei verticale în jurul căreia se rotește sistemul), începînd din momentul în care precesia se inversează, accelerîndu-se. Se înțelege că axul rotorului (roții) poate fi plasat în orice poziție față de verticală, după ce roata a fost pusă în rotație (rapidă) cu mîinile.

4. Problema (2) este mai ușor de intuit. Dacă ne deplasăm pe o scîndură așezată pe suprafața unei ape liniștite, vom constata că scîndura (față de un reper fix de pe mal), se va deplasa pe apă în sens invers. Dacă scîndura este o platformă circulară, și E se deplasează circular pe margine, se va constata că platforma se va roti în sens contrar, în jurul axei verticale ce trece prin centrul platformei, adică picioarele lui E impulsionează înapoi scîndura sau platforma; cu alte cuvinte, spre a ne putea deplasa înainte, trebuie să impulsionăm înapoi, terenul de sub picioare (datorită frecării între încălțăminte și sol, frecare, care, dacă lipsește — cum este pe gheață — nu ne putem deplasa). Cînd gospodina cerne făină prin mișcarea sitei în dreapta și stînga ,jumătatea inferioară a corpului se rotește în sens contrar; în cazul cînd tălpile sînt așezate pe gheață, alunecoasă, la mișcarea (în sens contrar) ia parte toată partea inferioară a corpului, inclusiv tălpile. Cu alte cuvinte, dacă dorim să ne deplasăm, este nevoie să ne sprijinim pe ceva, acest punct putînd fi chiar o parte din corpul nostru. Cînd un violonist trage rapid cu arcușul spre dreapta, capul și o parte din corp se deplasează (rotește) simultan spre stînga, Cînd un pieton se deplasează în linie dreaptă, el nu numai că presează înapoi terenul de sub picioare, dar o dată cu întinderea piciorului înainte, mîna din aceeași parte se mișcă (instinctiv) înapoi iar cealaltă înainte, toate acestea spre a opri rotirea trunchiului.

Sînt legi naturale pe care oamenii de știință le-au prins și le-au pus în ecuații. Și acum, este ușor de intuit motivul pentru care, cînd E impulsionează pe R într-un sens, sistemul S ($=E+T$) se rotește în sens contrar.

RELAȚII NOI ÎNTRE CĂLDURA DE VAPORIZARE ȘI TENSIUNEA SUPERFICIALĂ LA LICHIDE

Ing. *VASILE POPOVICI*, București

1. Este cunoscută în chimie fizică și fizică moleculară, relația conform căreia căldura de vaporizare moleculară a unui lichid normal este proporțională cu energia de suprafață (Stefan). Mai mult încă coeficientul de proporționalitate fiind chiar o constantă universală.

$$\lambda = QM = c\gamma(MV)^{\frac{2}{3}} \qquad (1)$$

în care : $\lambda = QM$ — căldura latentă de vaporizare moleculară, γ — tensiunea superficială, v — volumul lichidului, c — constantă de proporționalitate. dar c este constant numai la temperaturi foarte joase și foarte departe de temperatura critică a lichidului respectiv, după cum se va vedea mai departe.

Să încercăm să exprimăm căldura de vaporizare și tensiunea superficială prin relații care să arate variația lor cu temperatura.

Astfel Sutherland a dedus o relație care exprimă căldură de vaporizare moleculară în funcție de densitatea lichidului și densitatea vaporilor. Această relație verificată de I.E. Mills, în 1910, dă rezultate foarte exacte în tot intervalul stării lichide, adică pînă la temperatura critică.

$$\lambda = QM = K_1\left(d^{\frac{1}{3}} - D^{\frac{1}{3}}\right) \qquad (2)$$

în care d și D sunt respectiv densitatea lichidului și densitatea vaporilor.

Se vede din figura 1 (pag. 116) și din determinările experimentale, că variația căldurii de vaporizare la temperaturi depărtate de cea critică (pînă aproape de temperatura de fierbere sub presiune normală) este o scădere liniară destul de înceată, ceea ce coincide cu relația $Q = K_0 d$, iar d find la rîndul său o funcție lineară în cazul lichidelor ideale sau standard (lichide normale) așa cum am arătat într-o lucrare anterioară (1). Depășindu-se temperatura de lichefiere, căldura de vaporizare începe să scadă și se anulează la temperatura critică T_c, cînd $D = d$.

În ceea ce privește tensiune superficială se constată că scăderea acesteia în raport cu creșterea temperaturii este extrem de rapidă, astfel că influența vaporilor se manifestă începînd de la temperaturi foarte îndepărtate de punctul critic T_c.

Pentru a exprima această variație a tensiunii superficiale am stabilit într-o altă lucrare, (2), următoarea relație :

$$\gamma = K_2\left[d^{\frac{1}{3}} - D^{\frac{1}{3}}\right]^3 \qquad (3)$$

perfect valabilă în tot intervalul stării lichide, adică pînă la temperatura critică T_c.

Dăm în tabelele următoare 1,2,3 și 4, verificarea cu date experimentale a acestei relații, pentru eter etilic, tetraclorură de carbon, benzen și apă.

Se vede din tab. 4 că apa este un lichid puternic asociat și începe să se comporte ca un lichid normal abia după 200°C, după care dă rezultate exacte.

Se vede din relația (3) că la temperaturi foarte joase și foarte depărtate de punctul critic, cînd $D^{\frac{1}{3}}$ poate fi considerat neglijabil, avem

Tabel 1

Eter etilic

t° C	γ determinat	γ calculat
−20	21,6	22,0
0	19,4	19,4
20	16,5	16,5
30	15,3	15,2
50	12,4	12,8
80	9,67	9,70
100	7,64	7,96
150	2,86	2,86
190	0,160	0,165
194	0	0

Tabel 2

Tetraclorură de carbon

t° C	γ determinat	γ calculat
80	18,8	19,3
100	16,5	16,9
150	11,2	11,2
200	6,3	6,1
250	1,43	1,43
260	0,68	0,66
263	0	0

Tabel 3

Benzen

t°C	γ determinat	γ calculat
80	20,3	20,3
100	18,0	18,0
200	7,2	6,9
270	1,00	0,48
280	0,46	0,42
288	0	0

Tabel 4

Apă

t °C	γ determinat	γ calculat
0	75,6	89,5
100	58,8	69,6
200	37,8	40,7
250	26,2	26,9
280	19,0	19,1
300	14,4	14,0
320	9,90	9,98
350	3,79	3,84
360	2,03	2,09
370	0,48	0,51
374	0	0

$\frac{\gamma}{QM^{\frac{1}{3}}d^{\frac{2}{3}}} = \frac{1}{C}$ (4), adică regăsim relaţia (1). Deci aşa cum am spus la început raportul dintre energia de suprafaţă şi căldura de vaporizare moleculară este o constantă numai la temperaturi foarte joase.

Iar pentru ca aceasta să rămînă constant în tot intervalul stării lichide, trebuie folosită formula (4) în care intervine termenul corectiv complet $\left(d^{\frac{1}{3}} - D^{\frac{1}{3}}\right)^2$.

Dăm în tabelele următoare 5,6,7 şi 8 verificarea constantei $1/C$, cu formula (4), la cîteva lichide.

În general la lichidele perfect normale constanta $1/C$ se află cuprinsă între 0,075 şi 0,085, cele mai multe avînd valori între 0,081—0,085.

2. Dacă facem raportul $\frac{\gamma}{(QM)^3}$ şi înlocuim pe γ şi QM cu valorile lor din formulele (2) şi (3), se obţine:

$$\frac{\gamma}{(QM)^3} = \frac{K_2\left(d^{\frac{1}{3}} - D^{\frac{1}{3}}\right)^3}{K_1^3\left(d^{\frac{1}{3}} - D^{\frac{1}{3}}\right)^3} = \frac{K_2}{K_1^3} = K_4 \qquad (5)$$

Tabel 5

Eter etilic

t °C	$\frac{1}{C}$
−20	0,0755
0	0,0760
50	0,0755
80	0,0761
100	0,0746
130	0,0748
150	0,0745
190	0,0736

Tabel 7

Tetraclorură de carbon

t °C	$\frac{1}{C}$
80	0,0836
100	0,0836
150	0,0868
180	0,0865
200	0,0870
250	1,0878
270	0,0862

Tabel 6

Benzen

t °C	$\frac{1}{C}$
80	0,0796
100	0,081
150	4,082
200	0,083
220	0,084
250	0,084
270	0,085
280	0,082

Tabel 8

Apă

t °C	1/C
0	0,051
100	0,052
150	0,053
200	0,055
230	0,056
250	0,057
300	0,057
320	0,057
370	0,054

Deci pentru un acelaşi lichid, raportul dintre tensiunea superficială şi puterea a treia a căldurii de vaporizare moleculară, este constantă în tot intervalul stării lichide, pînă la temperatura critică.

Tabel 5'

Lichid	1/C mediu
Eter etilic	0,075
Benzen	0,083
Tetraclorură de carbon	0,084
Cloroform	0,085
Clorbenzen	0,083
Acetonă	0,066
Apă	0,056

Prin urmare: $Q = \frac{\gamma^{\frac{1}{3}}}{MK_4^{\frac{1}{3}}}$, sau punînd

$$\frac{1}{MK_4^{\frac{1}{3}}} = A \qquad \text{avem } Q = A\gamma^{\frac{1}{3}} \tag{6}$$

$$\text{sau } \gamma = \frac{Q^3}{A^3} \tag{7}$$

Deci putem calcula pe Q în funcție de γ, sau invers, în tot intervalul stării lichide, determinînd pe A, la o singură temperatură.

În tabele următoare 9,10,11 și 12 dăm verificarea formulei (6) pentru cîteva lichide:

Tabel 9

Eter etilic

t °C	Q determinat	Q calculat
−20	96,2	96,3
0	92,5	93,0
20	87,6	87,6
30	85,2	85,9
50	80,6	81,0
80	73,5	73,5
100	68,4	68,2
150	51,0	50,6
180	31,6	31,2
190	19,3	18,9
144	0	0

Tabel 10

Benzen

t °C	Q determinat	Q calculat
80	96,3	96,3
100	91,4	91,6
150	51,2	51,2
200	68,6	67,8
270	36,6	35,2
280	27,4	27,0
286	0	0

Tabel 11

tetraclorură de carbon

t° C	Q determinat	Q calculat
80	46	46
100	44,2	44,4
150	38,8	38,8
200	32,3	32,6
250	23,0	22,4
270	15,3	15,8
283	0	0

Tabel 12

Apă

t °C	Q determinat	Q calculat
0	596	586
100	538,9	537
150	504,6	505
180	481	480
200	463,5	464
250	409,8	410
300	335	335
350	213	215
360	172	173
370	102	102
374	0	0

Din tabele de mai sus reiese că relațiile (6) și (7) sînt de o exactitate remarcabilă în tot domeniul de existență al fazei lichide. Chiar și la apă care în intervalul pînă la 100° se comportă anormal rezultatele sînt apropiate, iar de la 100° pînă la temperatura critică verificările sînt

riguros exacte. Dacă se reprezintă grafi $cQ = f(t)$, determinat şi calculat, se constată că curbele se suprapun perfect.

În figura alăturată (Fig. 1) am reprezentat grafic variaţia căldurii de vaporizarea şi a tensiunii superficiale ale unui lichid, în funcţie de temperatură, deci pornind din acelaşi punct C, la 0 absolut. Conform celor spuse mai sus la orice temperatură vom avea : $\overline{T}\overline{B}^3 = TA$.

Deci avînd curba CBT_c a căldurii de vaporizare se poate trasa prin puncte curba $CA\ T_c$ a tensiunii superficiale şi invers.

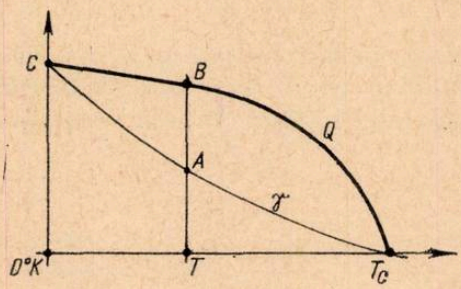


Fig. 1

3. Se cunoaşte din chimia fizică o ecuaţie empirică a lui Eőtvős Lorand, care exprimă într-o formă simplă variaţia tensiunii superficiale a lichidelor în funcţie de temperatură şi care este valabilă în tot intervalul fazei lichide :

$$\gamma v^{\frac{2}{3}} = k(T_c - T) \tag{8}$$

în care k pare a fi o constantă universală, pentru lichidele normale, avînd o valoare medie de 2,12.

Dacă înlocuim pe γ cu valoarea sa din (7) se obţine :

$$Q^3 = \frac{v^{\frac{2}{3}}}{A^3} = k(T_c - T)$$

sau : $$Q = \frac{Ak^{\frac{1}{3}}}{V^{\frac{2}{9}}} (T_c - T)^{\frac{1}{3}}$$

Sau punînd $Ak^{\frac{1}{3}} = B$, avem în cele din urmă :

$$Q = \frac{B}{V^{\frac{2}{9}}} (T_c - T)^{\frac{1}{3}} \tag{9}$$

O relaţie destul de simplă care exprimă variaţia căldurii de vaporizare în funcţie de $(T_c - T)$ şi de volumul lichidului la puterea $2/9 = 1/4{,}5$, care pînă în vecinătatea punctului critic variază atît de puţin încît poate fi considerat constant.

BIBLIOGRAFIE

1) V. *Popovici* — Rev. Roumaine Phys 9.10 971—976 (1964)
2) V. *Popovici* — Teoria cinetică — atractivă a lichidelor și vaporilor, teză de doctorat Politehnica București, Iunie 1943.

LITRUL ÎN SISTEMUL INTERNAȚIONAL DE UNITĂȚI DE MĂSURĂ

Prof. Dr. *L. KÉKEDY*, Univ. Babeș Bolyai*, Cluj

După cum se știe în țara noastră este adoptat ca sistem de măsură legal și obligatoriu Sistemul Internațional (SI), care are la bază șase unități fundamentale pentru : lungime, masă, timp, intensitatea curentului electric, temperatură termodinamică și intensitate luminoasă (1). Se pune întrebarea cum se definește și mai ales ce reprezintă în acest sistem litrul, această măsură pentru volum utilizată în fiecare zi atît în știință cît și în practica producerii bunurilor materiale. În chimie problema are o importanță deosebită și prin faptul că definirea exactă a unității pentru volum și reproducerea ei practică este baza obținerii soluțiilor de concentrație cunoscută. Întrebarea la prima vedere pare să fie simplă căci definiția litrului în aparență nu ridică nici o problemă. Cum însă orice măsurare este o confruntare a mărimii măsurate cu unitatea de măsură corespunzătoare, măsurarea de volume este o confruntare a volumului de măsurat cu unitatea de măsură pentru volum, impunînd realizarea practică a unității respective din sistemul amintit. Ori în această etapă apar imediat o serie de probleme, precizarea cărora este indispensabilă pentru utilizarea practică a acestei unități de măsură. Prezentul articol are ca scop discutarea acestor probleme împreună cu căile de soluționare.

În Sistemul Internațional, unitatea de măsură pentru volum este metrul cub (m^3), o unitate derivată din unitatea pentru lungime, definită ca volum unui cub cu latura de un metru (2). Litrul este un submultiplu al acestei unități, cu denumire specială recunoscută de Conferința Generală de Măsuri și Greutăți (3, p. 22) fiind considerată ca o unitate de măsură tolerată, care se poate folosi paralel cu unitatea SI pînă la noi reglementări (4, pct. 19 și anexa 3). Termenul de „submultiplu cu denumire specială" arată că denumirea face excepție de la regula adoptată pentru denumirea submultiplilor prin unitatea respectivă cu ajutorul unor prefixe (3, p. 20). Denumirea de litru suplinește deci expresia de milimetru cub. Denumirea specială în acest caz este justificată și din motive de ortografie căci aplicarea regulii generale conform căreia „prefixele se scriu înaintea unităților de măsură...fără spațiu liber, trăsătură de unire sau punct" ar duce la expresia milimetru cub, ceea ce ar reprezenta cu totul altceva. Cele expuse fixează oarecum situația „juridică" a litrului. Din acestea reiese că litrul este o unitate derivată de la unitatea de măsură pentru lungime, deci pentru a-l realiza practic, trebuie să recurgem la această unitate. În sistemul SI unitatea de măsură pentru lungime este metrul definit ca „lungimea egală cu 1650763,73 lungimi de undă

* Catedra de chimie analitică

în vid ale radiației care corespunde tranziției între nivelele $2p^{10}$ și $5d^5$ ale atomului de kripton 86" (1).

S-au recunoscut de la bun început dificultățile experimentale deosebit de mari care apar la reproducerea practică a unității de măsură pentru volum (a litrului) pe baza unor măsurători de lungime. Aceste dificultăți sînt și mai mari în lumina definiției noi adoptate pentru unitatea de lungime. De aceea s-a căutat ca unitatea de măsură pentru volum să se reproducă prin măsurători de greutate, măsurători care se pot efectua rapid și cu suficientă exactitate în oricare laborator. Pentru acest scop se determină masa unui lichid (apă sau mercur) volumul căruia în condițiile date să fie egal cu un litru sau cu o fracțiune bine determinată a litrului. Astfel realizarea unității de măsură pentru volum se leagă de unitatea de măsură pentru masă. Unitatea de masă în Sistemul Internațional este masa prototipului internațional adoptat ca unitate de masă la Conferința Generală de Măsuri și Greutăți din anul 1889. Acest prototip este un cilindru confecționat dintr-un aliaj de Pt+10% Ir ($d = 21{,}55$ g/ml) avînd înălțimea egală cu diametrul. Volumul cilindrului este de 46,4 ml. După intențiile inițiale, această masă ar fi trebuit să reprezinte masa unui dm^3 de apă la temperatura densității sale maxime, putînd servi astfel la reproducerea unității de volum (dm^3, în SI denumit litru), care astfel ar fi volumul ocupat de masa unui kilogram de apă în condițiile indicate. Măsurători ulterioare exacte au stabilit însă că masa prototipului de Pt-Ir este mai mare cu 28 miligrame decît masa unui dm^3 (=un litru) de apă. Astfel și volumul unui kg de apă este mai mare cu cantitatea corespunzătoare și anume cu 28 mm^3, căci densitatea maximă a apei este egală cu unu. Relația între volumul unui kg de apă (denumit litru metrologic) și unitatea de volum în sistemul SI (m^3), respectiv litrul, este deci:

$$\boxed{\text{volumul unui kg de apă} = 1{,}000\,028.10^{-3}\text{m}^3 = 1{,}000\,028 \text{ litru}} \quad (1)$$

Pe baza acestei relații se poate reproduce litrul (SI) prin volumul ocupat de o anumită cantitate (masă) de apă, anume de:

$$\begin{array}{r} 1000{,}000 - \\ 0{,}028 \\ \hline 999{,}972 \end{array} \quad \text{g apă la } 4^\circ\text{C}.$$

Această cantitate în continuare o vom nota cu M. Deci avem:

$$\boxed{M = 999{,}972 \text{ g}} \quad (2)$$

Condiția justeței acestui rezultat este ca unitățile de lungime care definesc cele două unități de volum din relația (1) să fie identice. Această identitate există, întrucît cele 1650763,73 lungimi de undă ale radiației indicate (metrul din SI) reprezintă echivalentul natural al metrului prototip, care a constituit baza definirii volumului unui kg de apă (a litrului metrologic).

Litrul (SI) este reprezentat deci prin volumul unei mase de $M = 999{,}972$ g de apă la 4°C. Cum să determinăm această cantitate de apă ca să ajungem în posesia unui vas al cărui volum să reprezinte litrul în

condiţii obişnuite de lucru, adică la presiunea atmosferică şi la temperatura obişnuită? Căutînd să stabilim condiţiile de lucru din definiţiile diferitelor unităţi implicate în relaţiile de mai sus apar lucruri care sînt contradictorii la prima vedere. Astfel pentru litrul metrologic (volumul unui kg de apă) găsim următoarea definiţie (5) : „volumul ocupat de un kilogram de apă pură la temperatura de patru grade Celsius şi presiunea atmosferică normală", iar pentru kg (3, p. 12) ; „masa în vid a unui dm^3 de apă distilată la 4°C". Se pune deci problema, se cîntăreşte în vid sau la presiune normală? Contradicţia este numai aparentă. Presiunea atmosferică în prima definiţie apare din cauza compresibilităţii apei şi cu scopul de a preciza că densitatea apei trebuie să fie cea raportată la 4°C şi presiunea atmosferică normală. Noţiunea de masă din cea de-a doua definiţie implică o mărime independentă de acceleraţia gravitaţională şi de forţa de plutire în aer, deci cîntărirea va trebui să se refere la vid (6, p. 28). În acest sens ar trebui să cîntărim deci (într-un vas) în vid M grame de apă de 4°C, aflată la presiunea normală. Lucrurile se complică şi prin faptul că locul semnului care ar delimita pe vasul nostru volumul de 1 litru ar depinde şi de temperatura vasului. Pentru a elimina acest inconvenient s-a definit şi s-a acceptat o temperatură de referinţă, denumită temperatură normală, care în zona noastră este de 20°C. Această temperatură o găsim indicată pe fiecare vas de măsurat volume (balon cotat, pipetă, biuretă) precizînd că vasul reprezintă volumul indicat, numai la această temperatură. Aşadar, pentru reproducerea litrului ar trebui să cîntărim în vid M grame de apă de 4°C aflată la presiunea atmosferică, într-un vas (balon cotat) aflat la temperatura de 20°C. Practic acest lucru nu se poate realiza.

Se cîntăreşte o anumită cantitate de apă la temperatura ambiantă, la presiunea atmosferică, iar rezultatele cîntăririi se recalculează pentru condiţiile susamintite considerînd : 1) variaţia densităţii apei cu temperatura, 2) forţa de plutire ce se exercită asupra corpurilor în aer, 3) dilatarea vasului de sticlă cu temperatura. Se pune deci problema cîte grame de apă trebuiesc cîntărite în aer, la temperatura ambiantă de t°C pentru ca volumul acesteia la 20°C, să reprezinte exact litrul SI? Din motive practice de calcul este util ca această cantitate (o vom nota cu G) s-o exprimăm în funcţie de M, stabilind termeni de corecţie în raport cu fiecare din cele trei efecte amintite mai înainte. Aceşti termeni, în ordinea efectelor 1), 2) şi 3) să îi notăm cu a, b, şi c. În condiţiile obişnuite semnul fiecăruia este negativ căci în cazul 1) densitatea apei este mai mică la temperatura obişnuită decît la 4°, deci masa apei care reprezintă *acelaşi* volum este mai mică la temperatura camerei decît la 4° ($v = m/\rho_1$). Pentru cazul 2) apa este mai uşoară în aer decît în vid din cauza forţei de plutire şi în sfîrşit pentru cazul 3) de obicei se lucrează la o temperatură mai mare decît 20°, deci volumul vasului este mai mare la această temperatură decît la 20°, ceea ce se ia în considerare prin scăderea corespunzătoare a masei de apă cîntărite. Masa de apă care reprezintă litrul la temperatura camerei, determinată prin cîntărire la presiunea atmosferică va fi deci :

$$\boxed{G = M - (a + b + c) \text{ grame}} \qquad (3)$$

Evaluarea termenilor de corecție. 1) Dacă la 4° un anumit volum (litrul este reprezentat prin M grame de apă, atunci la $t°$ grade masa de apă corespunzătoare este $M\rho_1^t$, unde ρ_1^t este densitatea apei la temperatura respectivă. Deci:

$$\boxed{a = M - M\rho_1^t g} \tag{4}$$

2) Termenul b se evaluează în felul următor. Cantitatea de M grame de apă în vid, în aer cîntărește:

$$M - \frac{M}{\rho_1}\lambda_t \text{ grame}$$

ρ_1 este densitatea apei (în acest caz egală cu 1), iar λ_t densitatea aerului la temperatura cîntăririi. La cîntărire această cantitate de apă se echilibrează cu G grame de greutăți, care în aer reprezintă:

$$G - \frac{G}{\rho_2}\lambda_t \text{ grame}$$

ρ_2 este densitatea greutăților. Balanța fiind echilibrată, se poate scrie egalitatea:

$$M - \frac{M}{\rho_1}\lambda_t = G - \frac{G}{\rho_2}\lambda_t \tag{5}$$

De aici:

$$M = G + \frac{M}{\rho_1}\lambda_t - \frac{G}{\rho_2}\lambda_t \tag{6}$$

Greutatea apei G, care trebuie cîntărită în aer, care reprezintă M, trebuie să fie deci mai mare decît M cu:

$$b = \frac{M}{\rho_1}\lambda_t - \frac{G}{\rho_2}\lambda_t \text{ grame}$$

Considerînd că $\rho_1 = 1$ și dacă folosim greutăți de alamă $\rho_2 = 8{,}4$, precum și ecuația (3), termenul de corecție va fi:

$$\boxed{b = \left[M - \frac{M - (a + b + c)}{8{,}4}\right]\lambda_t g} \tag{7}$$

Valoarea lui λ_t la presiunea de 760 mm Hg este (6, p. 29):

$$\frac{1{,}293052}{1 + \frac{1}{273}t} = \frac{1{,}293052}{1 + 0{,}00367\,t}\ g/l \tag{8}$$

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Dacă presiunea barometrică este $B = 760$ mm, b se corectează după formula:

$$b' = \frac{B}{760} b$$

3) Dacă temperatura de lucru este $t° > 20°C$, vasul (balonul cotat) este mai mare decît la temperatura normală, iar cantitatea de apă care ar intra în vas ar fi mai mare decît M. Această cantitate trebuie redusă deci cu un număr de grame egal cu numărul de ml pe care îl are vasul, peste volumul de la 20°C. Acesta se calculează pe baza legii lui Gay-Lussac, aplicată la dilatarea vasului de sticlă. Vom avea deci:

$$\boxed{c = M\,(20 - t)\ 0{,}000025\ \text{g}} \qquad (9)$$

0,000025 reprezintă coeficientul de dilatare în volum al sticlei de laborator. Dacă $t°$ este mai mic decît 20°, termenul c se ia în considerare cu semnul plus.

Aceste valori se găsesc în literatură calculate (6, p. 31) și tabelate pentru $M = 1000$ grame (litru metrologic). Pentru orientare redăm aceste

Tabel

cu termenii de corecție din ecuația (3), calculate pentru $M = 1000$.

Temperatura	H_2O g/ml	1000 x			$\frac{a+b+c}{1000}$
		a mg	b mg	c mg	mg
15	0,99913	870	1074	125	2,069
16	0,99897	1030	1040	100	2,200
17	0,99880	1200	1066	75	2,341
18	0,99862	1380	1062	50	2,492
19	0,99843	1570	1058	25	2,653
20	0,99823	1770	1054	0	2,824
21	0,99802	1980	1050	− 25	3,005
22	0,99780	2200	1046	− 50	3,196
23	0,99757	2430	1042	− 75	3,397
24	0,99733	2670	1038	−100	3,608
25	0,99708	2920	1034	−125	3,829
26	0,99682	3180	1030	−150	4,060
27	0,99655	3450	1026	−175	4,301
28	0,99627	3730	1022	−200	4,552
29	0,99598	4020	1018	−225	4,813
30	0,99568	4320	1014	−250	5,084
31	0,99537	4630	1010	−275	5,365
32	0,99505	4950	1006	−300	5,656
33	0,99473	5270	1002	−325	5,947
34	0,99440	5600	998	−350	6,248
35	0,99406	5940	994	−375	6,559

valori (a, b și c sînt înmulțite cu 1000). Diferența între litrul SI și cel metrologic exprimată în grame de apă fiind numai de 0,028∼0,003 g, pînă la o exactitate de ±0,003 se pot folosi și aceste date. Deși termenii a, b și c au fost calculați pentru $M = 1000$, introducînd în formula (3) M = 999,972, exactitatea va fi și mai mare.

BIBLIOGRAFIE

1. STAS 737/1—1968, Sistemul Internațional de unități (SI). Unități fundamentale și unități suplimentare.
2. STAS 737/2—1968, Sistemul Internațional de unități (SI). Unități derivate.
3. *Iscrulescu I., Ispășoiu Gh., Petrescu V.*: Sistemul Internațional de unități de măsură. Editura tehnică, 1970.
4. Instrucțiuni privind aplicarea Sistemului Internațional de unități de măsură (SI) în Republica Socialistă România.
   Direcția generală pentru metrologie, standarde și invenții 1968.
5. *Manea C.*, Unități de măsură. București, Editura militară, 1968, p. 49.
6. *Kolthoff I.M., Stenger V.A.*, Obmenii analiz. Moskva-Leningrad, Goshimizdat, 1952, Vol. II.

DIN VIAȚA SOCIETĂȚII

În ziua de 17 februarie 1973 a avut loc la liceul G. Bacovia Bacău, un simpozion cu profesorii de fizică și chimie din județul Bacău în cadrul căruia au fost prezentate următoarele referate: „Problematizarea în învățământ prin perspectiva psihologiei contemporane" de Ion Mînzat, cercetător științific principal la Institutul de Psihologie din București; „Mecanisme de reacție în chimia organică", de conf. dr. Dinu Zăvoianu de la Facultatea de Chimie a Universității București; „Aplicații ale reacțiilor nucleare" de conferențiar dr. Mircea Oncescu de la IFA București. Simpozionul a fost organizat de către Societatea de Științe Fizice și Chimice din R. S. România în colaborare cu Casa Corpului Didactic — Bacău.

I. P. „Informația" — c. 2578

Index 43 459

Lei 3

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL X

4

APRILIE 1973
RFCABV 10(4) 121 – 160 (1973)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI – 45 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Asit. *Gheorghe Zet*, Inst. Polit. Iași

1. Simetrii unitare în fizica particulelor elementare 121

Florin Felecan, Aurelia Drăghiciu, Emil Tiut, Univ. Brașov

2. Delocalizarea electronică 132

Asist. *Irimie Milea*, Univ. Babeș-Bolyai, Cluj

3. Forma matricială a ecuațiilor dioptrului sferic 140

Pe teme de metodică

Prof. *Iunian Chelu*, M.E.I., București

4. Algoritmizarea în procesul de învățare 148

Lector *Ion Drăgan*, Prof. *Donata Furca*, Timișoara

5. Legarea cunoștințelor de practică, mijloc de stimulare a interesului pentru studiul chimiei la elevi 157

Recenzii

6. Tratat de chimie anorganică, vol. II, nemetalele 159

Prof. Dr. Docent Dumitru Negoiu

7. Dialoguri asupra fizicii de Prof. Dr. N. Bărbulescu

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof. **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ. **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof. **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE
SERIA A
Anul X nr. 4 aprilie 1973

SIMETRII UNITARE ÎN FIZICA PARTICULELOR ELEMENTARE

Asist. *GHEORGHE ZET*, Iaşi *

I. Introducere

Interacţiunile dintre particulele elementare se împart în prezent în patru categorii, funcţie de intensitatea lor. În ordinea creşterii intensităţii (sau a constantei de cuplaj) sînt: 1) interacţiuni gravitaţionale; 2) interacţiuni slabe; 3) interacţiuni electromagnetice şi 4) interacţiuni tari. Acestea din urmă sînt răspunzătoare de majoritatea proprietăţilor nucleelor atomice şi particulelor elementare. În cele ce urmează ne vom referi numai la acest tip de interacţiuni.

Înţelegerea comportării particulelor elementare în interacţiunile tari se bazează în prezent pe aplicarea a două metode, una analitică şi alta algebrică. Nu ne vom ocupa de metoda analitică, cunoscută şi sub denumirea de metoda relaţiilor de dispersie. Subliniem doar că această metodă se bazează pe următoarele principii: 1) principiul de unitaritate (sau de conservare a probabilităţii de tranziţie a unui sistem dintr-o stare în alta); 2) invarianţa Poincaré (adică invarianţa ecuaţiilor, ce descriu diferite sisteme fizice, faţă de transformările Lorentz neomogene) şi 3) analiticitatea matricei S-matrice ale cărei elemente matriciale dau probabilitatea de tranziţie dintr-o stare în alta. În cele ce urmează ne vom referi la metoda algebrică, care constituie o dezvoltare a metodei matriciale din mecanica cuantică, introdusă de către Heisenberg şi care a fost extinsă apoi la teoria cuantică a cîmpurilor. Înainte de a trece la prezentarea acestei metode, mai subliniem că unele din cele mai interesante rezultate în fizica particulelor s-au obţinut recent prin combinarea celor două metode.

II. Spectrul maselor particulelor elementare

Vom începe prin a arăta că în timp ce acum 39 de ani se cunoşteau numai două particule care interacţionează tare, anume protonul şi neutronul, astăzi cunoaştem peste o sută de asemenea particule. Unele din aceste particule şi numerele cuantice (interne) respective sînt prezentate în tabelele I şi II. Gruparea particulelor în cele două tabele va deveni clară ulterior; există desigur şi alte particule care interacţionează tare, dar pentru cele ce urmează este suficient să ne concentrăm atenţia asupra celor din tabelele I şi II.

În rîndul particulelor elementare sînt trecute şi aşa numitele rezonanţe, care pot fi considerate ca particule extrem de instabile; durata de viaţă a unei rezonanţe este aşa de mică încît existenţa ei ar putea să scape observaţiei, dacă n-ar exista o corelaţie între parametrii particulelor care rezultă dintr-o dezintegrare, corelaţie care permite detec-

* Institutul Politehnic

tarea rezonanței. Astfel, rezonanța mezonică ρ a fost decoperită în 1961 din reacțiile :

$$\pi^- + p \rightarrow \pi^+ + \pi^- + n\,; \quad \pi^- + p \rightarrow \pi^- + \pi^\circ + p.$$

Se poate măsura masa totală a sistemului celor doi pioni din starea finală într-un număr mare de evenimente și construi o ideogramă după cum

Tabelul I

Particula	Y	I	I_3	Masa (MeV)
p, n } N	+ 1	1/2	+1/2 −1/2	938,256 939,550
Λ	0	0	0	1115,4
Σ^+, Σ°, Σ^- } Σ	0	1	+1 0 −1	1189,4 1192,3 1197,1
Ξ°, Ξ^- } Ξ	−1	1/2	+1/2 −1/2	1314,3 1320,8

Tabelul II

Particula	Y	I	I_3	Masa (MeV)
N^{*++}, N^{*+}, N^{*0}, N^{*-} } N^*	+1	3/2	+3/2 +1/2 −1/2 −3/2	1238
Y_1^{*+}, Y_1^{*0}, Y_1^{*-} } Y_1^*	0	1	+1 0 −1	1385
$\Xi^{*\circ}$, Ξ^{*-} } Ξ^*	−1	1/2	+1/2 −1/2	1530
Ω^-	−2	0	0	1675

urmează : pe abscisă se trece masa găsită și pe ordonată numărul de evenimente corespunzător. Mai exact, fiecare eveniment este reprezentat printr-un dreptunghi a cărui lărgime este proporțională cu eroarea de măsură a masei și înălțimea egală cu numărul de evenimente. Pentru cazul reacțiilor de mai sus, s-a obținut o ideogramă cu un vîrf la 760 MeV și de lărgime egală cu 120 MeV în jurul acestei valori (fig. 1). Rezultă atunci că reacțiile sus amintite au loc în două etape :

$$\pi^- + p \rightarrow \rho^0 + n$$
$$\qquad\qquad \hookrightarrow \pi^+ + \pi^-$$

$$\pi^- + p \rightarrow \rho^- + p$$
$$\qquad\qquad \hookrightarrow \pi^- + \pi^\circ$$

Prima etapă corespunde apariției rezonanței ρ° respectiv ρ^-, care se dezintegrează rapid în cea de a doua etapă.

Masele particulelor elementare aparțin unui spectru discret de valori. Ne punem desigur întrebarea : cum putem înțelege spectrul de masă al barionilor și în general al tuturor particulelor care interacționează tare (numite pe scurt hadroni), așa cum înțelegem de exemplu spectrul energetic al atomului de hidrogen? Această problemă este dificil de rezolvat chiar în cadrul mecanicii cuantice, deoarece nu cunoaștem forma funcțională pentru interacțiunea tare, care să fie analogă cu forma funcțională $1/r$, din cazul interacțiunii coulombiene (la atomul

de hidrogen de ex.). Dar ea poate fi rezolvată parțial mergînd pe drumul invers. Anume vom face o comparație a spectrului de masă al barionilor, cu nivelele energetice ale unei particule aflată într-un cîmp a cărui potențial are simetrie sferică. Din această comparație vom deduce unele

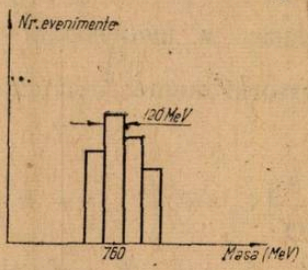


Fig. 1

caracteristici generale asupra interacțiunii tari care este responsabilă de acest spectru de masă. Această metodă ne va conduce la modelul octetului, elaborat în 1961 de M. Gell-Mann și independent de Y. Ne'eman

III. Pontențialul cu simetrie sferică

În general, potențialul unui cîmp depinde de coordonate : $V = V(x, y, z)$. Zicem că avem un potențial cu simetrie sferică, dacă $V = V(r)$ unde $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, adică V este o funcție numai de distanța față de originea sistemului de coordonate, aleasă în punctul unde se află sursa cîmpului respectiv. Ecuația lui Schrödinger independentă de timp (deci pentru stările staționare) este :

$$\Delta\psi(\vec{r}) + (2m/\hbar^2)\,[E - V(r)]\,\psi(\vec{r}) = 0 \tag{1}$$

unde $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$ și $\hbar = h/2\pi$, h fiind constanta lui Planck. Se obișnuiește a se nota :

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r), \tag{2}$$

expresie numită hamiltonianul particulei de masă m, aflată în cîmpul de potențial $V(r)$. Ecuația lui Schrödinger se scrie atunci :

$$\mathbf{H}\,\psi(\vec{r}) = E\psi(r) \tag{3}$$

Din această ecuație observăm că energiei din mecanica clasică îi corespunde un operator $\mathbf{H}$ dat de (2). În general fiecărei mărimi fizice din mecanica clasică i se asociază în mecanica cuantică un operator [Vezi de ex. L. Landau „Mecanica cuantică" București 1965]. De ex. coordonatelor x, y, z, le corespund operatorii de înmulțire prin x, y, z respectiv, iar impulsului $\vec{p}$ îi corespunde operatorul $\frac{\hbar}{i}\nabla$. Ținînd cont de această asociere putem obține operatorii atașați altor mărimi clasice. De exemplu pornind de la expresia energiei $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r)$, din mecanica clasică și

înlocuind $\vec{p}$ prin operatorul $(\hbar/i)\nabla$ obținem operatorul $\mathbf{H} = -\hbar^2/2m(\nabla^2 + +V(r)) = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(r)$ adică tocmai hamiltonianul (2). La fel, înlocuind în expresia clasică a momentului cinetic $\vec{\mathbf{L}} = \vec{r} \times \vec{p}$ pe $\vec{p}$ prin $\frac{\hbar}{i}\nabla$, obținem operatorul momentului cinetic: $\vec{\mathbf{L}} = \frac{\hbar}{i}\vec{r} \times \nabla$ sau pe componente.:

$$(4) \quad \mathbf{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right), \mathbf{L}_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right), \mathbf{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

Făcînd notațiile $L_x = L_1$, $L_y = L_2$, $L_z = L_3$ și $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$, putem scrie componentele (4) ale operatorului moment cinetic sub o formă mai condensată, anume:

$$(5) \quad L_i = \frac{\hbar}{i}\left(x_j\frac{\partial}{\partial x_k} - x_k\frac{\partial}{\partial x_j}\right)$$

unde i, j, k iau valorile 1, 2, 3, prin permutări ciclice. Folosind forma (5) verificăm ușor că au loc relațiile:

$$(6) \quad [L_i, L_j] \equiv L_i L_j - L_j L_k = i\hbar L_k \quad i,j,k = 1, 2, 3 \text{ ciclic}$$

numite relații de comutare.

Rezolvarea ecuației lui Schrödinger (3), conduce la soluții de forma $\psi_{nlm}(\vec{r})$, unde n, l, m sînt numerele cuantice principal, secundar și respectiv magnetic; aceste soluții se numesc stări ale particulei de masă m aflată în cîmpul de potențial $V(r)$. Mai mult, se arată că în cazul potențialului cu simetrie sferică stările cu o valoare fixată a lui n, o valoare fixată a lui l și toate valorile lui $m = -l, -l+1 \ldots 0, \ldots +l$, au aceeași energie. Avem deci $2l+1$ stări aparținînd la aceeași energie și zicem că avem o $2l+1$ degenerescență în raport cu numărul cuantic m. Trebuie să facem observația că în cazul atomului de hidrogen există o extradegenerescență în sensul că toate stările ψ_{nlm} cu o valoare fixată a lui n, toate valorile lui $l = 0,1 \ldots n-1$ și toate valorile lui $m = -l \ldots \ldots 0 \ldots +l$, au aceeași energie (adică valorile proprii ale energiei sînt funcție numai de n). Această extradegenerescență se datorește formei particulare ($V(r) = 1/r$) a potențialului în cazul atomului de hidrogen.

Firesc, ne punem acum întrebarea de ce apare această degenerescență? Ea apare tocmai datorită simetriei sferice a potențialului. Această simetrie face ca hamiltonianul $\mathbf{H}$, dat de (2) să rămînă neschimbat ca formă la o rotație a sistemului de coordonate în jurul unei axe oarecare. Se zice că hamiltonianul $\mathbf{H}$ este invariant față de rotațiile în spațiu. Mai departe în mecanica cuantică se arată că o rotație de unghi θ în jurul unei axe de versor $\vec{n}$, poate fi exprimată printr-un operator $\mathbf{R}$ de forma:

$$(7) \quad \mathbf{R} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\theta\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{n}\right)$$

unde $\vec{\mathbf{L}}$ este operatorul momentului cinetic ale cărui componente sînt date de formula (5). Se demonstrează atunci că invarianța hamiltonia-

nului față de rotații poate fi exprimată echivalent prin condiția ca operatorul **R** să comute cu operatorul **H** adică :

$$[\mathbf{R},\mathbf{H}] = 0 \tag{8}$$

Folosind relația (7), condiția (8) devine :

$$[\mathbf{L}_k, \mathbf{H}] = 0 \tag{9}$$

IV. Grupul rotațiilor 0 (3)

Acțiunea operatorului **R** asupra funcției de undă $\psi(\vec{r})$ este dată prin formula :

$$\psi'(\vec{r}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\theta\vec{L}\cdot\vec{n}\right)\psi(\vec{r}). \tag{10}$$

Mulțimea tuturor transformărilor de forma (10) formează un grup, numi grupul rotațiilor tridimensionale și notat de obicei cu **0(3)**. Operatori $\mathbf{L}_k$ ($k = 1, 2, 3$) se numesc generatori infinitezimali ai grupului **0 (3)**. Prin grup de transformări se înțelege o mulțime de transformări ale unei mulțimi de puncte care : a) conține transformarea identică, b) conține transformarea inversă a fiecărei transformări, c) conține produsul a două transformări oarecare și d) produsul este asociativ.

Putem acum înlocui condiția ca hamiltonianul (2) să fie invariant față de rotații, prin condiția ca hamiltonianul (2) să fie invariant față de transformările grupului **0 (3)**, sau cum se mai spune, ca hamiltonianul (2) să aibă simetria **0 (3)**.

În loc să se exprime generatorii infinitezimali $\mathbf{L}_k$ din (10) prin operatori diferențiali de forma (7), este mai util să se exprime acești generatori prin matrici pătratice. Aceasta este desigur ideea mecanicii cuantice matriciale creată de Heisenberg. Operatorii scriși sub formă de matrici vor acționa asupra funcției de undă, scrisă de astă dată sub forma unei matrici cu o singură coloană. În general matricile prin care se exprimă generatorii infinitezimali pot fi puse sub așa numita formă bloc-digonală :

$$\begin{array}{c|c} \mathrm{A} & \mathrm{O} \\ \hline \mathrm{O} & \begin{array}{|c} \mathrm{B} \\ \hline \end{array} \diagdown \end{array} \tag{11}$$

unde A, B, ... sînt matrici pătratice de dimensiuni mai mici ; aceste matrici se numesc reprezentări ireductibile ale grupului **0 (3)** și ele pot fi calculate prin metode din teoria grupurilor. Astfel, se arată că dimensiunea reprezentărilor ireductibile ale grupului **0(3)** este $2l + 1$, unde l este numărul cuantic secundar (al momentului cinetic orbital). Mulțimea stărilor degenerate ce corespund la o valoare fixată a lui l se identifică cu reprezentarea ireductibilă de dimensiune $2l + 1$. Putem spune acum, că existența celor $(2l + 1)$ stări degenerate în cazul hamiltonianului (2), ne conduce la concluzia că acest hamiltonian are simetria **0 (3)** și cele $(2l + 1)$ stări se identifică cu o reprezentare ireductibilă a grupului **0 (3)**, de dimensiune $(2l + 1)$.

Degenerescența celor $(2l + 1)$ stări dispare, dacă se adaugă la hamiltonianul cu simetrie **0 (3)**, un termen neinvariant față de grupul **0 (3)**, de exemplu un potențial mic, care să fie funcție de coordonate și nu numai

de r. Un exemplu binecunoscut în acest sens, este efectul Zeeman din spectroscopia atomică, unde stările degenerate (liniile spectrale) se despică sub acțiunea unui cîmp magnetic extern, omogen. Dacă cîmpul magnetic $\vec{B}$ este orientat de-a lungul axei **OZ**, atunci termenul care se adaugă la hamiltonian are forma $\frac{e}{2m}\vec{L}\cdot\vec{B}=\frac{e}{2m}L_3 B$; acest termen care face ca hamiltonianul să nu mai aibă simetria **0 (3)** se numește termen de rupere a simetriei.

V. Grupul SU (2) și spinul

Grupul **0 (3)** descrie toate stările care corespund la valori întregi ale numărului cuantic al momentului cinetic orbital. Dar în practică există și stări care corespund la valori semiîntregi ale numărului cuantic j, al momentului cinetic total $\vec{J}=\vec{L}+\vec{S}$, unde $\vec{S}$ este momentul cinetic de spin. Grupul **0 (3)** nu conține reprezentări care să corespundă la valori semiîntregi ale lui j; există însă, un alt grup, numit grupul special unitar în două dimensiuni, notat prin **SU (2)**, ale cărui transformări sînt analoage cu cele ale lui **0(3)** :

$$\psi^{\alpha'}=\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\theta_i J_i\right)\quad \alpha=1,2,\quad i=1,2,3 \tag{12}$$

Dar operatorul $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\theta_i J_i\right)$ acționează acum asupra unei funcții de undă cu două componente și generatorii J_i ($i=1, 2, 3$) nu mai pot fi scriși sub forma (5). Generatorii J_i satisfac însă relații de comutare analoage cu cele din cazul lui **0(3)**. În teoria reprezentărilor grupului **SU (2)** se arată că dimensiunea reprezentărilor sale ireductibile este $2j+1$, unde $j=0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},\ldots$. Astfel, reprezentările ireductibile ale grupului **SU (2)**, descriu toate stările care corespund atît la valori întregi ale lui j, cît și la valori semiîntregi.

Din cele două exemple [**0 (3)** și **SU (2)**], rezultă următoarea generalizare: dacă din hamiltonianul unei anumite probleme, se obțin k stări degenerate, atunci hamiltonianul respectiv va fi invariant față de transformările unui grup care are o reprezentare ireductibilă de dimensiune k. Cele k stări se vor despica după energie, dacă în hamiltonian se introduce un termen neinvariant față de acest grup (termen de rupere a simetriei respective).

VI. Grupul SU (2) și izospinul

În prezent nu cunoaștem un hamiltonian pentru interacțiunile tari, din care să rezulte numerele cuantice ale particulelor elementare. Dar, analizînd de exemplu valorile maselor barionilor din tabelul I, observăm că diferența între masa protonului și masa neutronului este aproximativ 1,3 MeV; la fel, diferențele dintre masele celor trei particule Σ și diferențele între masele celor două particule Ξ, sînt doar de ordinul cîtorva MeV. Dacă considerăm că această diferență mică dintre masa protonului

și neutronului de exemplu, se datorește faptului că protonul are o sarcină electrică + 1 (sarcina e fiind luată drept unitate), în timp ce neutronul nu are sarcină electrică (adică datorită prezenței interacțiunilor electromagnetice), atunci putem spune că $|p>$ și $|n>$ (starea de proton și respectiv neutron) sînt două stări degenerate ale hamiltonianului interacțiunii tari; ele pot fi identificate cu reprezentarea ireductibilă de dimensiune 2 a grupului **SU (2)**, considerat ca grup de transformări ale unui spațiu abstract, numit spațiul izospinului. Asocierea $I = \frac{1}{2}$ pentru nucleon este naturală deoarece dimensiunea reprezentărilor lui **SU (2)** este $2I + 1$ (cînd este considerat ca grupul izospinului), care în cazul nostru este $2.1/2 + 1 = 2$. La fel, Δ, Σ-urile și Ξ — urile se identifică cu reprezentările de dimensune 1, 3 și respectiv 2. Adăugînd un termen neinvariant la hamiltonian, obținem despicarea celor $2I + 1$ stări degenerate și diferențele maselor acestor stări. Schematic această despicare este arătată în fig. 2.

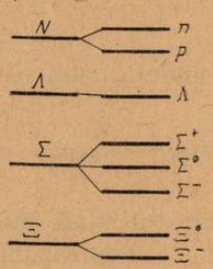


Fig. 2

Cunoașterea faptului că hamiltonianul interacțiunii tari are simetria **SU (2)** și că termenul de rupere a acestei simetrii se transformă la fel ca interacțiunea e.m., ne ajută să calculăm, în principiu, numai diferențele maselor particulelor ce aparțin unui multiplet izotopic particular și pentru aceasta trebuie să cunoaștem apriori masa nucleonului (N), sau a hiperonului (Σ), etc.; în nici un caz nu putem calcula masele lui N, Λ, Σ și Ξ sau diferențele lor.

Invarianța hamiltonianului față de un grup de simetrie conduce de asemenea la conservarea anumitor mărimi. De exemplu invarianța față de **0(3)**, conduce la conservarea unei singure mărimi și anume momentul cinetic $\vec{L}$ și la fel invarianța față de **SU (2)** conduce la conservarea izospinului; se zice că cele două grupuri sînt de rang 1.

VII Grupul SU (3) și hipersarcina

Am dori desigur, să putem obține masele particulelor N, Λ, Σ sau Ξ însăși (sau cel puțin diferențele maselor lor). În acest scop, să completăm diagrama nivelelor de masă din fig. 2, ca în fig. 3. Această figură exprimă ideea de bază a modelului octetului. Dacă neglijăm pentru moment diferența dintre masele celor opt barioni p, n, Λ, Σ^+, Σ°, Σ^-, Ξ°, Ξ^-, din tabelul I, putem spune că acești 8 barioni formează o mulțime de 8 stări degenerate ale hamiltonianului interacțiunilor tari, $\mathbf{H}_t$. Această mulțime se poate identifica cu o reprezentare ireductibilă de dimensiune 8 a unui grup (dacă bineînțeles un asemenea grup există) și $\mathbf{H}_t$ va fi invariant față de acest grup. Figura 3 ne arată de asemenea că primul pas în ruperea simetriei acestui grup constă în despicarea lui B în N, Λ, și Ξ, păstrînd intactă simetria SU (2). Deoarece pentru a deosebi cele 8 stări între ele avem nevoie atît de I cît și de Y, înseamnă că grupul de simetrie amintit trebuie să aibă două cantități care să se conserve, adică

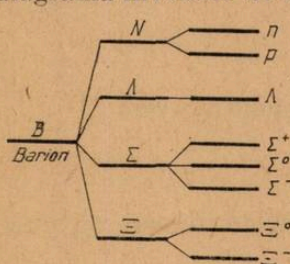


Fig. 3

să fie de rang 2. Un asemenea grup există și anume este grupul special unitar în trei dimensiuni, însemnat prin **SU (3)**. Transformările acestui grup, au forma:

$$\psi^{\alpha'} = \exp\left(-i \sum_{k=1}^{8} \theta_i \lambda_i\right) \psi^{\alpha} \quad \alpha = 1, 2, 3, \tag{13}$$

Cei 8 generatori infinitezimali λ_i ($i = 1, \ldots, 8$) satisfac relațiile de comutare:

$$[\lambda_i, \lambda_j] = 2 i f_{ijk} \lambda_k \tag{14}$$

unde f_{ijk} sînt constante, antisimetrice în indici, ale căror valori sînt:

$$f_{123} = 1, f_{147} = -f_{156} = f_{246} = f_{257} = f_{346} = -f_{367} = \frac{1}{2}, f_{458} = f_{678} = \frac{\sqrt{3}}{2},$$

restul fiind nule.

Dimensiunea reprezentărilor ireductibile ale grupului **SU (3)** se exprimă cu ajutorul a 2 parametri care iau orice valoare întreagă nenegativă. Notînd acești parametri prin p și q, iar dimensiunea reprezentării corespunzătoare prin $d(p, q)$, se arată că:

$$d(p,q) = \frac{1}{2}(p+1)(q+1)(p+q+2) \tag{15}$$

Reprezentarea de dimensiune 8 pe care o căutăm, corespunde valorilor $p = 1, q = 1$, deoarece într-adevăr $d(1,1) = (1/2) \cdot 2 \cdot 2 \cdot 4 = 8$. Mai departe se arată că în reprezentarea (p, q) a lui **SU (3)**, numerele cuantice interne I și Y, sînt date prin expresiile:

$$I = \frac{f-g}{2}, \quad Y = f + g - \frac{2}{3}(p + 2q) \tag{16}$$

unde f și g sînt numere care iau toate valorile întregi posibile, permise de relațiile:

$$p + q \geqslant f \geqslant q \geqslant g \geqslant 0 \tag{17}$$

De exemplu, în cazul reprezentării (1, 1), de dimensiune 8, avem:

$$2 \geqslant f \geqslant 1 \geqslant g \geqslant 0 \tag{18}$$

de unde rezultă $f = 1, 2$ și $g = 0,1$; pentru cuplul de numere (f, g) rezultă atunci următoarele posibilități;

$$(f, g) = (1, 0), (1, 1), (2,0) (2,1) \tag{19}$$

Corespunzător obținem:

$$(I, Y) = \left(\frac{1}{2}, -1\right), (0,0), (1,0), \left(\frac{1}{2}, 1\right) \tag{20}$$

Pentru aceste 4 posibilităţi avem asociaţi barionii Ξ, Λ, Σ şi respectiv N (vezi tabelul I). Cele 8 stări degenerate pe care le identificăm cu reprezentarea de dimensiune 8 a grupului **SU (3)** sînt atunci :

$$(21) \qquad p = \left|1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right>, \; n = \left|1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right>, \; \Lambda = \left|0,0,0\right>,$$

$$\Sigma^+ = \left|0,\ 1,1\right>, \; \Sigma^\circ = \left|0,1,\ 0\right>$$

$$\Sigma^+ = \left|0,\ 1,\ -1\right>, \; \Xi^\circ = \left|-1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right>, \; \Xi^- = \left|-1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right>$$

unde am notat stările prin $|\, Y, I, I_3>$. Este cunoscut că sarcina electrică Q (în unităţi e) poate fi exprimată cu ajutorul numerelor cuantice I_3 şi Y prin formula :

$$(22) \qquad Q = I_3 + \frac{1}{2} Y$$

Uşor putem deduce că pentru proton $Q = 1$, pentru neutron $Q = 0$, etc, ceea ce arată că identificarea (21) este corectă. Acest model de simetrie, în care cei 8 barioni se identifică cu reprezentarea 8 dimensională, este tocmai modelul octetului, despre care am amintit anterior.

Din cele discutate pînă acum, rezultă că hamiltonianul interacţiunilor tari, $\mathbf{H}_s$, are simetria SU (3) şi implicit simetria SU (2). Primul pas în despicarea nivelelor de masă degenerate, constă în adăugarea unui termen, $\mathbf{H}_{tm}$, la hamiltonianul $\mathbf{H}_t$, care nu are simetria SU(3), dar are simetria SU (2). Acest termen este cunoscut ca termenul interacţiunilor tari-medii, a căror intensitate se situează între intensitatea interacţiunilor tari şi electro-magnetice. Termenul $\mathbf{H}_{tm}$ rupe simetria SU (3), producînd despicarea barionului B în nivelele N, Λ, Σ şi Ξ. Se adaugă apoi încă un termen la $\mathbf{H}_t$, notat cu $\mathbf{H}_{e.m}$, care rupe şi simetria SU (2) şi ne dă despicarea particulelor N, Λ, Σ şi Ξ în cei 8 barioni din tabelul I (vezi fig. 3). Deci hamiltonianul total, care descrie barionii, are forma :

$$(23) \qquad \mathbf{H}_{total} = \mathbf{H}_t + \mathbf{H}_{tm} + \mathbf{H}_{em}$$

Mai departe, se face presupunerea că termenul $\mathbf{H}_{tm}$ se comportă ca componenta a 8-a a octetului $\mathbf{H}_{tm} = \beta\lambda_3$, β = constantă ; considerînd în prima aproximaţie $\mathbf{H}_{total} = \mathbf{H}_t + \mathbf{H}_{tm}$, se deduce că masa M a barionului B se despică în masele particulelor N, Λ, Σ şi Ξ după formula :

$$(24) \qquad M = m_0 + aY + b\left[I(I+1) - \frac{1}{4} Y^2\right]$$

cunoscută sub numele de formula de masă a lui Gell-Man-Okubo. În formula (24), m_0, a şi b sînt considerate arbitrare. Aplicînd formula Gell-Mann-Okubo la cazul barionilor din tabelul I, găsim :

$$(25) \qquad \begin{aligned} M_N &= m_0 + a + b/2 \\ M_\Sigma &= m_0 + 2b \\ M_\Lambda &= m_0 \\ M_\Xi &= m_0 - a + b/2 \end{aligned}$$

Eliminînd constantele m_0, a și b din aceste patru ecuații, obținem relația :

$$\frac{1}{2}(M_N + M_\Xi) = \frac{1}{4}(3M_\Lambda + M_\Sigma) \tag{26}$$

Această formulă este în bună concordanță cu datele experimentale, dacă se înlocuiesc masele prin valorile medii ale maselor particulelor din fiecare multiplet izotopic. Într-adevăr, avem :

$$\frac{1}{2}(M_N + M_\Xi) = 1128,227 \text{ MeV și } \frac{1}{4}(3M_\Lambda + M_\Sigma) = 1134,783 \text{ MeV}$$

Considerînd apoi hamiltonianul total (23), se deduce în mod analog, despicarea maselor în cadrul multipleților izotopici, cunoscînd că $\mathbf{H}_{e.m.}$ se transformă ca și interacțiunea electromagnetică față de SU (2). Se obține atunci o relație a maselor, de forma :

$$M_{\Xi^-} - M_{\Xi^0} = M_{\Sigma^-} - M_{\Sigma^+} - (M_n - M_p) \tag{27}$$

relație care este de asemenea într-o concordanță excelentă cu experiența.

Să privim acum rezonanțele barionice din tabelul II ; neglijînd pentru moment, ca și în cazul barionilor, diferența între masele celor 10 rezonanțe, putem identifica aceste particule cu reprezentarea $(p, q) = (3, 0)$, a cărei dimensiune este $d(3,0) = 10$ (conform formulei (15)) ; aceste 10 particule formează așa numitul decuplet de rezonanțe barionice Formula de masă (24) aplicată pentru acest decuplet, conduce la :

$$\begin{aligned} M_{\Omega^-} &= m_0 - 2a - b \\ M_{\Xi^*} &= m_0 - a + b/2 \\ M_{Y_1^*} &= m_0 + 2b \\ M_{N^*} &= m_0 + a + \frac{7}{2}b \end{aligned} \tag{28}$$

Eliminînd constantele m_0, a și b obținem următoarea legătură între diferențele maselor rezonanțelor barionice.

$$M_{\Omega^-} - M_{\Xi^*} = M_{\Xi^*} - M_{Y_1^*} = M_{Y_1^*} - M_{N^*}\left(= -a - \frac{3b}{2}\right) \tag{29}$$

Particula Ω^- nu era cunoscută înainte de apariția modelului de simetrie SU(3) ; considerînd masele rezonanțelor N și Y cunoscute, anume $M_N^* = 1238$ MeV și $M_{Y_1}^* = 1385$ MeV, deducem $M_\Xi^* = 1532$ MeV, valoare care este într-o foarte bună concordanță cu masa observată a acestei particule (1530 MeV) și $M_{\Omega^-} = 1679$ MeV. Descoperirea la 19 februarie 1964, a unei particule cu masa 1676 MeV, a dat o remarcabilă confirmare modelului de simetrie SU (3).

Introducînd acum și termenul $\mathbf{H}_{em}$ în hamiltonianul total, obținem despicarea maselor rezonanțelor barionice în cadrul multipleților izotopici, anume :

$$\begin{aligned} M_{Y_1^{*0}} - M_{Y_1^{*+}} &= M_{N^{*0}} - M_{N^{*+}} \\ M_{\Xi^{*-}} - M_{\Xi^{*0}} &= M_{Y_1^{*-}} - M_{Y_1^{*0}} = M_{N^{*-}} - M_{N^{*0}} \end{aligned} \tag{30}$$

Diagrama nivelelor de masă pentru decupletul rezonanțelor barionice este dată de fig. 4.

VIII. Cuarcurile

Grupul **SU (3)** are o reprezentare de dimensiune 3 (numită reprezentare fundamentală) și anume $(p, q) = (1, 0)$. Ne întrebăm dacă această

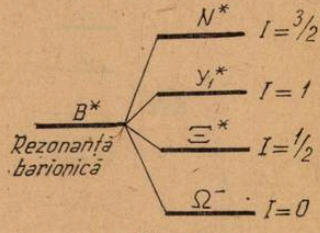


Fig. 4

reprezentare poate fi identificată cu anumite particule. Pentru aceasta să observăm că în cazul reprezentării (1, 0) avem conform relației (17):

$$1 \geqslant f \geqslant 0 \geqslant g \geqslant 0$$

adică $f = 0{,}1$ și $g = 0$. Apar în acest caz situațiile $(f, g) = (1{,}0), (0{,}0)$ pentru care avem corespunzător:

$$(31) \qquad (I, Y) = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}\right), \left(0, -\frac{2}{3}\right)$$

Cele 3 stări ce ar putea fi identificate cu reprezentarea (0,1) sînt deci:

$$q_1 = \left|\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right>, q_2 = \left|\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right>, q_3 = \left|-\frac{2}{3}, 0{,}0\right>$$

Folosind formula (22), deducem că sarcinile acestor stări trebuie să fie respectiv $\frac{2}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}$, adică fracționare. Existența unor particule cu sarcini fracționare pare deocamdată surprinzătoare; aceste particule ipotetice au fost numite cuarcuri de către Gell-Mann sau și de către A. Zweig. Asemenea particule nu au fost încă identificate experimental și nu se poate deocamdată preciza dacă asemenea stări există în realitate sau constituie pur și simplu o ficțiune matematică.

Interesant estă însă faptul că în teoria reprezentărilor grupului **SU (3)** se arată că toate reprezentările acestui grup se pot construi pornind de la reprezentările (1,0) și (0,1). Reprezentarea (0,1) are de asemenea dimensiunea 3 și ea se identifică cu antiparticulele cuarcurilor, numite anticuarcuri. Rezultă deci că dacă cuarcurile și anticuarcurile există, atunci aceste particule constituie un triplet de particule (și antiparticule) de bază, din care pot fi constituite toate celelalte particule.

IX. Grupul SU (6) și spinul

Am văzut că putem deduce relații între masele diferitelor particule dar nu putem deduce chiar masele particuelor N, Λ, Σ și Ξ sau cele ale rezonanțelor N *, Y_1^*, Ξ^* și Ω^-. Pentru a deduce masele însăși trebuie

să cunoaştem apriori masa barionului B sau a rezonanţei barionice B*. Dar acest lucru nu este posibil; putem însă încerca să extindem schema noastră pentru a include şi diferitele stări de spin ale uneia şi aceleiaşi particule. De exemplu punînd la un loc figurile 3 şi 4 şi completîndu-le cu stările de spin, obţinem fig. 5.

Avem deci o mulţime de 56 stări şi conform procedurii anterioare putem identifica aceste stări cu o reprezentare ireductibilă de dimensiune 56,

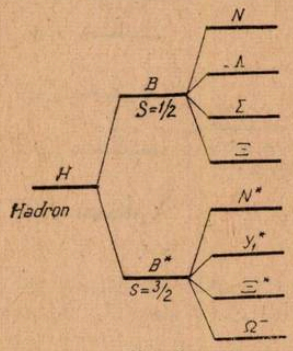


Fig. 5

a unui anumit grup. Un asemenea grup există şi este **SU (6)** grupul special unitar 6-dimensional. Putem dezvolta o teorie analoagă cu cea din cazul grupului **SU (3)**, dar aceasta depăşeşte cadrul prezentului articol. Această extensiune nu ne permite în nici un caz să calculăm masa barionului B sau a lui B* (rezonanţa barionică). Pentru aceasta este necesar să cunoaştem $\mathbf{H}_s$ şi $\mathbf{H}_{ms}$, problemă care rămîne deschisă pentru viitor.

DELOCALIZAREA ELECTRONICĂ

FLORIN FELECAN, AURELIA DRĂGHICIU, EMIL TIUT, Universitatea Braşov

În lucrare se face o prezentare sintetică, succintă a delocalizării electronice — fenomen fundamental în chimia organică. Este analizată şi explicată contribuţia delocalizării la stabilizarea sistemelor chimice conjugate, concretizîndu-se apoi concluziile generale pe un caz particular de importanţă majoră — cel al sistemelor aromatice.

În funcţie de parametrii mişcării electronilor (în particular, de intensitatea interacţiunii lor cu nucleul : I_N), se disting următoarele cazuri — limită :

1. electronii localizaţi (în jurul nucleului atomic) ; I_N = maxim.
2. electronii delocalizaţi (cvasiliberi) : I_N minim, $\neq 0$.
3. electroni nelocalizaţi (liberi) : $I_N = 0$.

Electronilor nelocalizaţi (liberi) le sînt asociate aşa-numitele unde de Broglie tipice. Asemenea electroni — cum sînt cei care alcătuiesc un fascicul de raze catodice — nu ne interesează în mod deosebit aici.

Prin *electroni localizați* sînt desemnați de obicei electronii care formează învelișul atomilor izolați, ai substanțelor aflate în stare de gaz. Este știut că, cu cît numărul cuantic principal (al stratului din care face parte un electron dat) este mai mic, cu atît electronul este mai localizat, respectiv legătura sa cu nucleul este mai tare. Spre exemplu, pentru cei mai grei atomi, energia legăturii electronilor lăuntrici ($n = 1, 2 \ldots$) este de ordinul a 10.000 — 100.000 eV, în vreme ce energia „localizării" electronilor periferici atinge valori de ordinul cîtorva electron-volți. Astfel de electroni slab legați sînt numiți electroni optici sau de valență și rolul jucat de ei în chimie este fundamental.

Sub rezerva unor corecții, teoria cuantică admite că se poate atribui *fiecărui* electron o funcție de undă care satisface ecuația Schrödinger corespunzătoare. Funcțiile de undă individuale care descriu convenabil electronii localizați — fie că aceștia aparțin unor atomi izolați fie că aparțin, ca electroni interni, atomilor unor cristale — se numesc funcții atomice sau funcții de tip Heitler London. (fig. 1).

O măsură posibilă a gradului de localizare o constituie energia de ionizare, adică energia necesară expulzării electronului care populează orbitalul dat, în spațiul înconjurător. Electronii localizați chiar cînd nu sînt implicați direct în formarea legăturii chimice, aduc o contribuție apreciabilă la stabilitatea sistemului poliatomic și rolul structural — funcțional nu trebuie subestimat.

Electronii delocalizați constituie unul dintre cele mai interesante obiecte de studiu în chimia și biochimia cuantică datorită contribuției lor, de natură cu totul specială, la structura și funcționalitatea sistemelor moleculare și supramoleculare. Spre deosebire de electronii localizați, electronii cvasiliberi se mișcă în cîmpul a două sau mai multe nuclee, funcția de undă proprie a ecuației Schrödinger corespunzătoare fiind de această dată, un *orbital molecular*. Electronii de legătură care populează

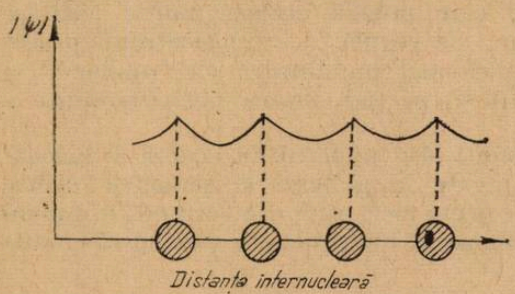


Fig. 1 Electronul localizat (funcții atomice)

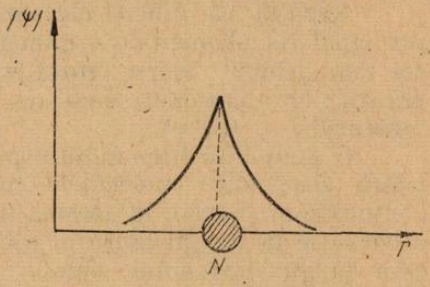


Fig. 2 Electronul delocalizat (Funcții Bloch)

un orbital molecular (O M) sînt delocalizați în raport cu nucleul atomului izolat. În sistemul poliatomic atomii vin atît de aproape — distanțele internucleare sînt atît de mici — încît densitatea electronică dintre două nuclee adiacente nu se mai anulează. De asemenea în atari condiții forța de atracție a unui nucleu oarecare nu mai este suficientă pentru a localiza electronul și acesta se mișcă cvasiliber în cîmpul binuclear al sistemului. Asemenea orbitali moleculari, complet delocalizați, au fost introduși încă din 1928 de către Felix Bloch pentru a explica legătura metalică. Într-o diagramă unidimensională (fig. 2) mișcarea electronilor delocalizați poate fi reprezentată prin funcții Bloch, binecunoscute în teoria solidului.

Sistemele moleculare pot fi descrise prin două modalități — limită, fie luîndu-se ca punct de plecare *atomii*, respectiv orbitalii atomici, deci starea de localizare a electronilor de valență, fie considerînd *molecula* drept sistem integrat total, deci lucrîndu-se cu maximum de delocalizare. Prima direcție caracterizează așa-numita *metodă a legăturilor de valență*, datorată lui Heitler, London, Slater, Pauling ș.a. Ea a fost preferată de către chimiștii organicieni pentru intuitivitatea ei, pentru metodologia ei de tip clasic (forma calitativă a acestei metode este larg cunoscută sub numele de „teoria rezonanței").

Cea de a doua direcție — *metoda orbitalilor moleculari* (MOM) legată de numele lui Mulliken, Hundt, Hückel ș.a. a fost preferată — în forma riguroasă a ei — mai ales de către fizicienii, fiind deosebit de fecundă în explicarea spectrelor moleculare.

Ar fi greșit să se creadă că electronii sigma nu sînt delocalizabili. Determinările spectroscopice arată că, spre exemplu în cazul parafinelor, o dată cu creșterea catenei se produce o deplasare a absorbției (în UV) spe lungimi de undă mai mari. Acest fenomen se constată la omologii metanului pînă la hexan, dincolo de care deplasarea bandei de absorbție nu se mai produce, ceea ce constituie o dovadă că delocalizarea electronilor angajați în legăturile sigma are loc, însă nu poate depăși o lungime a catenei de 7 — 8 Å. Dată fiind însă mobilitatea simțitor mai mare a electronilor π ai sistemelor conjugate, este uzual să se considere legăturile σ (ca și legăturile π izolate) ca legături localizate la atomii legați.

Gradul de localizare a legăturilor nu este însă invariabil ci depinde de tipul orbitalilor atomici (puri sau hibrizi) care se întrepătrund și acest grad scade în conformitate cu seria:

$$s > h_1\,(sp) > h_2\,(sp^2) > h_3\,(sp^3) > p$$

Rezultă că dintre electronii care posedă același număr cuantic principal (la elementele organogene, de regulă, $n = 2$) electronii p sînt cei mai „fluizi". Seria citată explică atît mobilitatea electronilor σ ai parafinelor menționate mai sus cît și, parțial, marea polarizabilitate a legăturilor π (p, p).

O deosebită însemnătate prezintă din punctul de vedere al delocalizării electronice moleculele conjugate în general și sistemele ciclice conjugate în special, în acestea din urmă electronii π efectuînd nu numai o oscilație în lungul lanțului rectiliniar al moleculei, ci putînd să circule de-a lungul întregului ciclu.

Studiul sistemelor conjugate — liniare sau ciclice — a condus la concluzia că stabilitatea acestora este proporțională cu gradul de delocalizare a electronilor π, grad care, la rîndul său, este proporțional cu dimensiunea sistemului conjugat. Această circumstanță are o semnificație excepțională pentru evoluția sistemelor chimice și în cele din urmă pentru viața însăși: ea marchează transformarea dimensiunii sistemului chimic dintr-un detaliu structural oarecare, într-un factor funcțional de prim rang.

Pentru precizarea raportului dintre energia electronului π oscilant și lungimea D a sistemului conjugat liniar (care poate fi asimilat cu o celulă energetică unidimensională) cel mai convenabil este modelul metalic (metoda electronului liber). Făcînd abstracție de pereții celulei, se poate considera că energia potențială este nulă peste tot în interiorul acesteia,

avînd a face, prin urmare, numai cu energie cinetică. Ecuaţia lui Schrödinger capătă în acest caz o formă foarte simplă :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial d^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - 0)\,\psi = 0 \qquad (1)$$

funcţia de undă avînd forma :

$$\psi_n(d) = K \sin \pi \frac{n}{D} d \qquad (2)$$

unde

K = constantă
n = număr cuantic : 1, 2, 3, ...
D = lungimea celulei (a sistemului conjugat)
d = coordonata care localizează electronul, putînd lua orice valori de la 0 la D.

Soluţia matematică a ecuaţiei (1) este :

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m} \cdot \frac{1}{D^2} \qquad (3)$$

şi ea reprezintă energia care corespunde fiecărei funcţii ψ_n. Din ecuaţia (3) rezultă evident că energia electronului oscilant scade cu distanţa la care el este limitat, sau, cu alte cuvinte, cu cît mai delocalizat este traiectul D al electronului, cu atît energia lui este mai scăzută, iar stabilitatea sistemului integrat este mai ridicată.

Alte consecinţe funcţionale ale delocalizării. Dintre cele peste 100 elemente ale sistemului periodic, formarea facilă de legături multiple este caracteristică pentru următoarele cinci : C, O, N, S, P. Pe această cale, atomii citaţi contribuie la sporirea cuantumului de electroni π ai sistemului molecular, fapt cu consecinţe funcţionale directe, întrucît se ştie că energia de stabilizare este direct proporţională cu numărul de electroni (legături) π care participă la delocalizare. În particular, legăturile multiple creează posibilitatea unor tranziţii electronice de tip $\pi \rightarrow \pi^*$, care fac posibilă absorbţia în domeniile spectrale U V apropiat şi vizibil (radiaţie care însumată constituie circa 60% din întregul flux solar). Astfel de modalităţi energetice ale sistemelor moleculare nesaturate sînt importante, printre altele, şi prin aceea că în stadiile primare ale evoluţiei prebiologice, au fost răspunzătoare de acumularea energiei solare, permiţînd — în special prin intermediul stărilor de triplet — o localizare a acestei energii în cadrul sistemului. Eteroatomii, posedînd perechi de electroni neparticipanţi (n sau p), influenţează comportamentul (funcţionalitatea) sistemului molecular în mod diferenţiat : *direct*, ca analogi ai electronilor π (în sisteme eterociclice ca : furan, pirol, tiofen şi în general ori de cîte ori asemenea atomi sînt legaţi de un atom de carbon etilenic sau acetilenic, prin conjugare p $-$ π) ; *indirect* : electronii n (p) neconjugaţi pot trece pe un orbital antiliant prin tranziţii de tip p $\rightarrow$ σ^*, legate de bande de absorbţie dispuse către lungimi de undă relativ mai mari ale spectrului, avînd ca efect o modificare determinată a caracteristicilor structural-electronice ale moleculei.

Ţinînd seama de cele de mai sus ca şi de faptul că la delocalizare pot lua parte (în cazul sistemelor conjugate) : electronii π, electronii n

(cînd orbitalii au o orientare convenabilă), electronii neîmperecheați (ai radicalilor), sarcini pozitive (carbocationi și similari) sarcini negative (carboanioni și similari), poate fi abordată în mod generalizat problema stabilității sistemelor menționate. Se ivesc, în acest caz, două situații distincte:

Stabilitatea stării fundamentale

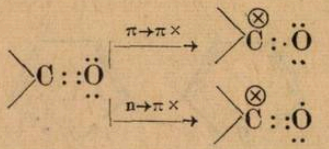
Sporul de stabilitate al sistemului delocalizat aflat în stare fundamentală, în raport cu sistemul ipotetic localizat corespunzător (considerat și acesta în stare fundamentală) este în mod obișnuit caracterizat prin *energia de delocalizare*. În general, pentru același număr de electroni π delocalizați, stabilizarea sistemelor ciclice este mai mare decît a sistemelor liniare, deoarece în acestea din urmă un anumit electron interacționează practic numai cu electronii adiacenți. Se poate afirma așadar că în sistemele ciclice conjugate „cantitatea de legătură" care revine unui electron este superioară, ceea ce explică aportul sporit la stabilitate al acestor electroni ai ciclurilor. Contracția de perimetru sau creșterea ordinului de legătură în raport cu ordinul global al legăturilor sistemului localizat (în benzen, respectiv, 1,667 față de 1,500) echivalează cu o „mobilizare" a sistemului pentru conservarea integrității structurii sale în ansamblu, vizînd îndeosebi influențele externe neselective sau foarte puțin specifice (energia termică, radiația cu lungimi de undă scurte, particule ionizante, precum și energia electromagnetică de frecvențe subtermice absorbită direct în gradele de libertate rataținal și vibrațional). Pe acest fond stabilizator, ca urmare a agregării sînt în schimb activizate gradele de libertate care corespund radiațiilor cu cea mai înaltă specificitate moleculară (U V și vizibil), respectiv cele implicate în tranziții electronice sau reacții fotochimice. Prin urmare sistemele examinate îndeplinesc un astfel de program conform căruia se opun oricărei acțiuni destructurante, stimulînd însă acțiunile structurante specifice.

Starea excitată (inclusiv starea de radical, ion)

Supleța structural-funcțională a sistemului conjugat se face simțită prin aceea că în stările excitate structura chimică rămîne totuși continuă întrucît electronii de legătură cei mai susceptibili de a efectua tranziții nu sînt localizați cu privire la un anumit atom.

Referitor la stările de radical sau ion, succedînd scindării legăturii chimice, acestea fac parte, după cum am precizat mai sus, dintre stările susceptibile de delocalizare, așa încît defecțiunea structurii chimice devine minimă. De aici stabilitatea deosebită la radiații a acestor sisteme, fenomenul constituind obiectul atenției a numeroși cercetători. O problemă interesantă care rămîne deschisă în continuare în legătură cu starea excitată este cea a reprezentării grafice a acestei stări. Dacă avem în vedere spe exemplu formalidehida, urmează să figurăm în primul rînd tranzițiile electronilor π și n ($\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$). *Esențial este faptul că în urma acestor tranziții electronul se va găsi tot pe un orbital molecular, conservîndu-și*, prin urmare, *caracterul de electron delocalizat*. Dacă lucrurile stau în adevăr astfel, este evident contraindicată utilizarea unor modalități de reprezentare a stării excitate în genul schemei reproduse mai jos, care

distribuie electronul excitat nu pe un orbital molecular, ci exclusiv pe unul dintre atomi (carbon) :



Acest exemplu implică — pe lîngă *localizarea grafică* a unui electron *fizic delocalizat* — şi alte dezavantaje, corelate în principal cu interferenţa dintre noţiunile şi elementele grafice ale celor două modalităţi de tratare a sistemului chimic — corpusculară şi ondulatorie : orbitalii (π, π^*, n) corespund modelelor ondulatorii în timp ce electronii sînt reprezentaţi corpuscular. Modelele grafice construite pe o asemenea bază — eteroclită, neelaborată — nu contribuie la aprofundarea înţelegerii ci mai curînd prilejuiesc confuzii sau însuşirea superficială a procesului modelat

Delocalizarea şi starea aromatică

Starea aromatică este legată de realizarea delocalizării π-electronice într-un sistem ciclic. Această stare este caractrizată printr-o serie de însuşiri fizice şi chimice : energie de conjugare, susceptibilitate diamagnetică capacitate de reacţie specifică etc.

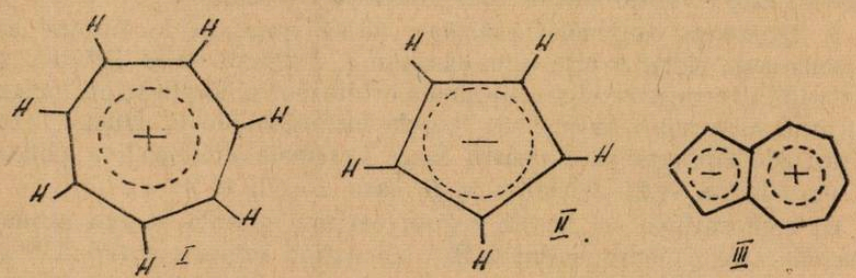
În prezent teoria stării aromatice este o teorie deschisă, aflată în plină dezvoltare, principala trăsătură a acestei dezvoltări contemporane constituind efortul de generalizare a noţiunii de aromaticitate (în sensul lărgirii sferei sistemelor aromatice, mult dincolo de limitele admise de chimia organică tradiţională) precum şi efortul de explicitare a însuşirilor acestor sisteme în termenii chimiei cuantice moderne.

În acest paragraf vom trata numai cîteva din aspectele cele mai semnificative ale acestui proces complex de modernizare a cunoştinţelor noastre despre sistemele aromatice.

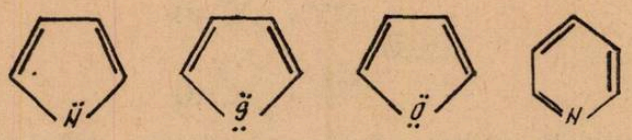
Pot fi indicate trei orizonturi principale sau trei stadii ale procesului de generalizare a noţiunii de aromaticitate :

1. Aromaticitatea sistemelor organice carbociclice (benzen, toluen, bifenil, antracen etc.), avînd la bază conjugarea $\pi - \pi$.

Dezvoltarea ulterioară a cunoaşterii sistemelor aromatice a avut loc atît pe această direcţie clasică (a sistemelor carbociclice) cît şi pe direcţii noi. Astfel, sfera sistemelor aromatice carbociclice s-a lărgit considerabil prin includerea unor noi subclase de compuşi şi anume : *ionii organici* : cationul de tropiliu (I), anionul ciclopentadienil (II) şi alţii ; *sistemele aromatice macrociclice* (ciclooctadecanonaena, etc.), precum şi *compuşii bipolari* de tipul azulenei (III).



2. Aromaticitatea sistemelor organice eterociclice (pirol, tiofen, furan, piridină etc.) avînd la bază conjugarea p — π :



3. Aromaticitatea sistemelor anorganice (borazol, fosfonitrilhalogenuri etc.) în realizarea căreia sînt implicaţi electroni (orbitali) π, p, d :

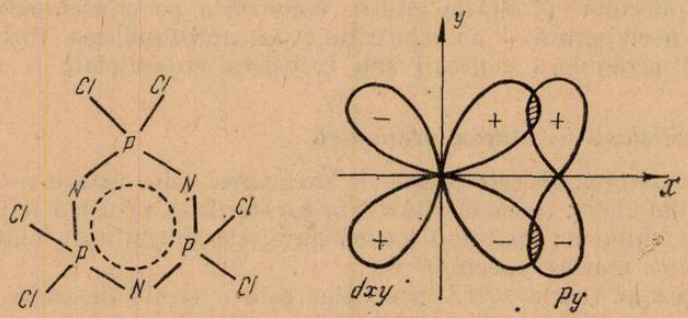


Fig. 3. Legătura π de tip dπ—pπ

Schematizarea de mai sus evidenţiază faptul că în timp ce prima etapă a generalizării stării aromatice pune accentul pe natura atomilor (exclusiv atomi de carbon), ulterior s-a dovedit că nu natura (tipul) atomilor care participă la sistemul ciclic delocalizat este esenţială ci tipul orbitalilor atomici (p). În fine următoarea treaptă a generalizării a dovedit că nici orbitalii p nu sînt totdeauna necesari şi suficienţi pentru apariţia stării aromatice.

De asemenea, în ultimele două decenii s-a impus atenţiei o clasă de sisteme aromatice mixte (compuşi organo-metalici) ca : ferocen, dibenzocrom etc., clasă care poate fi considerată ca un al patrulea orizont al stării aromatice sau poate fi încadrată şi studiată ca un domeniu particular al aromaticităţii sistemelor carbociclice, vizîndu-se în mod special însuşirea π -electronodonoare a acestora.

După cum se ştie — pentru sistemele organice — apariţia stării aromatice este condiţionată de îndeplinirea a trei reguli :

1. Existenţa *conjugării continue*, adică prezenţa la fiecare atom care constituie ciclul a cîte unui electron π. 2. *Planaritatea ciclului*, care face posibilă întrepătrunderea optimă a orbitalilor p, implicaţi în formarea de orbitali moleculari extinşi. 3. Regula formulată de E. Hückel (1931) care prevede aromaticitate pentru toate sistemele monociclice polienice care posedă $(4n + 2)$ electroni π, în care $n = 0, 1, 2 \ldots$.

În conformitate cu aceste reguli, cel mai simplu sistem aromatic carbociclic este ciclopropenilul $C_3H_3^+$, un cation organic stabil (IV) care

poate fi considerat că provine prin ruperea eterolitică a unei legături C — H din ciclopropenă (V) :

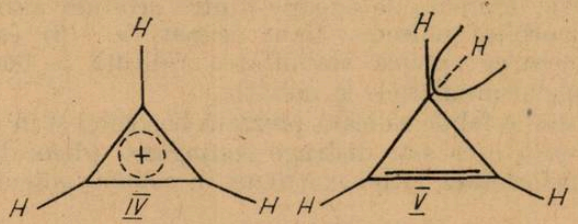


Fig. 4

Trebuie precizat că regulile enunțate mai sus nu au o valabilitate universală. În cazul sistemelor aromatice anorganice de tipul fosfonitrilhalogenurilor (la care conjugarea se realizează între orbitalii sau electronii p π — dπ (fig. 3) intervin alte legități. Spre exemplu, astfel de sisteme posedă aromaticitate la un număr de electroni egal cu : 6, 8, 10, 12 .....

Una dintre problemele cele mai interesante — rezolvată în mod exemplar de către metoda orbitalilor moleculari — este aceea a rolului sextetului electronic (6π) în apariția stării aromatice. S-a constatat că sextetul este caracteristic nu numai pentru benzen ci și pentru alte sisteme cum ar fi cele ionice ($C_7H_7^+$ și $C_5H_5^-$), a căror stabilizare prin delocalizare este relativ foarte înaltă.

Situația amintește de cazul gazelor rare a căror structură electronică caracteristică a condus la binecunoscuta regulă a octetului, cu deosebirea că la sistemele aromatice de tip sextet avem a face cu orbitali moleculari dublu ocupați și nu cu orbitali atomici.

În adevăr, caracteristic pentru sistemele aromatice amintite este faptul că toți cei 6 electroni π sînt dispuși (cîte doi) numai pe orbitalii moleculari lianți). Spre exemplu, din cei 6 orbitali moleculari (3 lianți

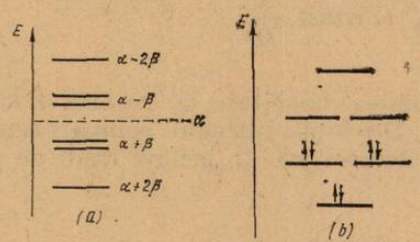


Fig. 4. Orbitalii moleculari ai benzenului (a); dispunerea electronilor π pe orbitali lianți (b).

și 3 antilianți, dispuși în ordinea crescîndă a energiei conform cu fig. 4) ai benzenului, în starea fundamentală toți electronii π populează orbitalii lianți (fig. 4 b).

Semnificația notațiilor din fig. (4—a) este următoarea : „α" reprezintă așa numita integrală coulombiană fiind egală cu energia unui electron p, care aparține unui atom de carbon, această energie fiind condiționată în primul rînd de forța de atracție dintre electron și nucleul (ecranat) al atomului de carbon. „β" reprezintă integrala de schimb sau de rezonanță. Ea are o valoare negativă (pentru benzen $\beta = -18$ kcal/mol) și joacă un rol primordial în teoria legăturii chimice. În valoarea absolută, α este de aproape 10 ori mai mare decît β (pentru benzen $\alpha = 165$ kcal/mol.)

Integrala coulombiană definește nivelul energetic al orbitalilor moleculari nelianți, reprezentați în fig. (4—a) printr-o linie întreruptă. După cum se poate observa, diferența de energie dintre orbitalii antilianți ($\alpha - \beta$) și cel mai înalt orbital molecular liant ocupat ($\alpha + \beta$) este apreciabilă (36 kcal/mol), ceea ce explică stabilitatea ridicată a benzenului și în general a sistemelor aromatice, la radiații.

O stabilitate la fel de ridicată prezintă benzenul și în raport cu reacțiile de adiție prin care s-ar distruge conjugarea (delocalizarea) ciclică. Astfel prin transformarea ciclohexatrienei în ciclohexadienă, ca urmare a

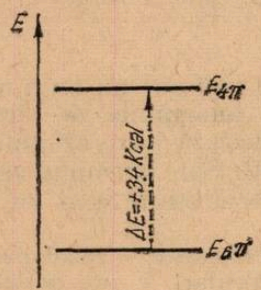


Fig. 5. Efectul energetic care însoțește transformarea benzenului în ciclohexadienă.

adiției a doi atomi de hidrogen la benzen, energia internă a acestuia ar trebui să crească cu circa 34 kcal/mol (fig. 5) deoarece energia de delocalizare a benzenului este de 36 kcal/mol, iar a ciclohexadienei de 2 kcal/mol.

Această scădere considerabilă a energiei de delocalizare (unele tratate utilizează termenul de energie de rezonanță pe care noi îl evităm deoarece, după cum se știe, rezonanța se referă numai la simboluri și nu la sistemele chimice propriu-zise) se datorește atît micșorării numărului de electroni π (de la 6 la 4) cît și scăderii gradului de delocalizare (conjugare) al acestora, în conformitate cu formula

$$E_n = \text{const.} \frac{1}{D^2}$$

dedusă anterior.

Cele de mai sus explică slaba capacitate de reacție a legăturii π, specifică sistemelor aromatice. De fapt, întregul comportament fizico-chimic specific al acestora, este determinat- în primul rînd- de parametrii delocalizării π — electronice.

FORMA MATRICIALĂ A ECUAȚIILOR DIOPTRULUI SFERIC

Asistent *IRIMIE MILEA* *, Cluj,

Instrumentele care funcționează pe baza principiilor opticii geometrice au rolul de a modifica unghiurile solide în interiorul cărora se propagă razele luminoase, ce pornesc de la un obiect. Această modificare se realizează cu ajutorul reflexiilor și refracțiilor pe suprafețe plane sau curbe, care separă medii cu proprietăți optice diferite.

* Catedra de Optică și Spectroscopie, Universitatea „Babeș — Bolyai" Cluj.

Elementul de bază al sistemelor optice este dioptrul sferic. El se definește ca o suprafață de forma unei calote sferice, care separă două medii cu indici de refracție diferiți n_1 și n_2. La un dioptru sferic distingem : raza de curbură r, vîrful dioptrului V, centrul de curbură C, axul optic principal X și deschiderea dioptrului α (fig. 1).

În cazul unei simetrii axiale, studiul trecerii unei raze de lumină prin dioptru se poate face în planul de incidență.

Problema care se pune, este de a obține relațiile de legătură între distanța Z_1 la care se află o sursă de lumină A, punctiformă, față de axul

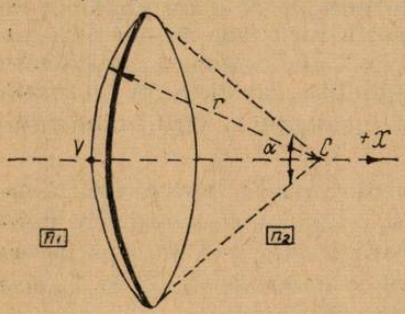


Fig. 1

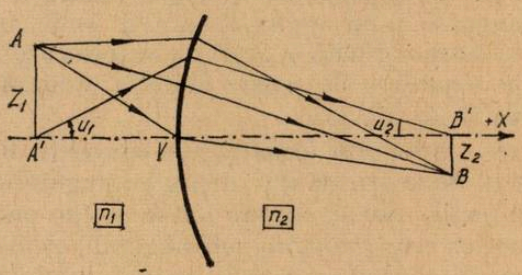


Fig. 2

optic principal, distanța x_1 de la proiecția acestei surse A' pe axul optic principal pînă la vîrful V și respectiv distanțele Z_2 și x_2 ale imaginii B dată de dioptru (fig. 2.).

Considerînd razele care pornesc din A paraaxiale, cu ajutorul legilor reflexiei, refracției și a triunghiurilor care se formează cu elementele geometrice ale dioptrului, se obțin aplicînd teoreme cunoscute din trigonometrie, [1], [2], formulele care fac legătura între mărimile caracteristice punctelor conjugate, obiect A și imagine B, în aproximația lui Gauss :

$$n_2\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{x_2}\right)=n_1\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{x_1}\right) \text{ invariantul lui Abbe.}$$

$$f_2=\frac{n_2}{n_2-n_1}r \text{ distanța focală imagine.}$$

$$f_1=-\frac{n_1}{n_2-n_1}r \text{ distanța focală obiect.} \qquad (1)$$

$$\frac{Z_2}{Z_1}=\frac{n_1x_2}{n_2x_1} \text{ mărirea transversală.}$$

$$Z_2\,n_2\,u_2=Z_1\,n_1\,u_1 \text{ invariantul Lagrange-Helmholtz.}$$

Sistemele optice pot fi considerate ca fiind formate din asociații de dioptri. Cînd axele principale ale dioptrilor care formează sistemul coincid, sistemul se numește centrat.

Obținerea formulelor de legătură între mărimile caracteristice unui obiect și cele ale imaginii lui, dată de un astfel de sistem, se face cu ajutorul invarianților dioptrilor care îl compun. Se consideră că imaginea obiectului dată de primul dioptru servește ca obiect pentru cel de al doilea și astfel din aproape în aproape, se obține poziția și mărimea imaginii finale dată de întregul sistem. Această metodă permite aflarea formulelor lentilelor groase și apoi tinzînd spre limită a celor subțiri.

Calculul drumului urmat de o rază de lumină într-un sistem centrat, prin metoda amintită mai sus, este greoi. Folosirea calculatoarelor electronice facilitează aceste calcule, însă necesită punerea ecuațiilor caracteristice sistemelor centrate sub o formă convenabilă. Din acest motiv în ultimii douăzeci de ani s-au căutat diferite forme sub care să se scrie aceste ecuații. Una din aceste forme este cea matricială.

Dioptrul sferic. Pentru a obține formulele caracteristice trecerii razelor de lumină printr-un dioptru sferic presupunem o rază paraaxială care pornește din A, întîlnește suprafața de separație în punctul de incidență I, făcînd un unghi de incidență i_1 cu normala N și un unghi ω_1 cu axul optic principal X. După refracție, această rază face cu normala un unghi i_2 și un unghi ω_2 cu axul optic principal. De asemenea considerăm că între normală și acest ax se formează unghiul ω_N, iar distanța măsurată pe suprafața de separație de la punctul de incidență la vîrful dioptrului va fi Z_0 (fig. 3.).

Adoptăm următoarele convenții de semn: razele traversează dioptrul de la stînga spre dreapta; unghiurile ω_1, ω_2 și ω_N sînt pozitive, dacă direcția razelor atașate lor se obține prin rotirea axei + X în sens invers acelor ceasornicului, sub unghiul cel mai mic; mărimile Z_1, Z_2 și Z_0 sînt pozitive, cînd se găsesc deasupra axei optice principale.

Considerînd o dreaptă Ω care trece prin punctul de incidență I, paralelă cu axul optic principal, adoptăm următoarea regulă de semn referitoare la arcele de cerc cu centrul în I: arcele corespunzătoare unghiurilor ω_1, ω_2 și ω_N sînt pozitive cînd aceste unghiuri se găsesc deasupra dreptei Ω.

Raza ce pleacă din A, după refracție trece printr-un punct oarecare B. În aceste condiții legea refracției pe dioptru se poate scrie sub forma:

$$n_1 i_1 = n_2 i_2 \tag{2}$$

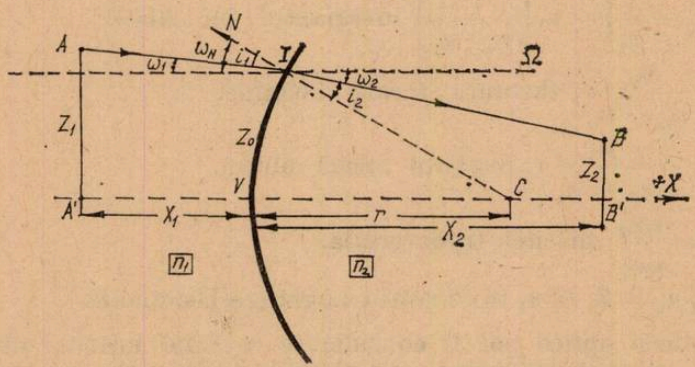


Fig. 3

Observînd figura 3 și ținînd cont de regulile de semn amintite se vede că:

$$i_1 = \omega_N + \omega_1; \quad i_2 = \omega_N + \omega_2.$$

Deci:

$$n_2\omega_2 - n_1\omega_1 = -\omega_N (n_2 - n_1) \tag{3}$$

Unghiurile din relația (3) se pot exprima în radiani. Dacă razele sînt paraaxiale, arcele se confundă cu corzile și ținînd cont de regula de semn referitoare la arce obținem :

$$n_2\frac{Z_2 - Z_0}{x_2} - n_1\frac{Z_1 - Z_0}{x_1} + \frac{Z_0}{r}(n_2 - n_1) = 0 \tag{4}$$

Expresiile (3) și (4) depind de poziția punctului de incidență pe dioptru. Pentru a obține expresii independente de poziția acestui punct, se observă că $Z_0 = Z_1 + \omega_1 x_1$ și $Z_0 = \omega_N r$, relații care permit eliminarea din formulele precedente a lui Z_0 și ω_N. Se obțin ecuațiile generale în aproximația lui Gauss, caractersitice trecerii unei raze prin dioptru :

$$\begin{aligned} Z_2 &= \left[1 - \frac{x_2}{r}\left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right)\right]\cdot Z_1 + x_1 x_2\left[\frac{1}{r}\left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right) + \frac{n_1}{n_2 x_1} - \frac{1}{x_2}\right]\omega_1 \\ \omega_2 &= \left(\frac{n_1}{n_2} - 1\right)\frac{Z_1}{r} + \left[\frac{x_1}{r}\left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right) + \frac{n_1}{n_2}\right]\cdot\omega_1 \end{aligned} \tag{5}$$

Ecuațiile fiind liniare se pot pune sub formă matricială :

$$\begin{Vmatrix} Z_2 \\ \omega_2 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 - \frac{x_2}{r}\left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right) & x_1 x_2\left[\frac{1}{r}\left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right) + \frac{n_1}{n_2 x_1} - \frac{1}{x_2}\right] \\ \left(\frac{n_1}{n_2} - 1\right)\cdot\frac{1}{r} & \frac{x_1}{r}\left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right) + \frac{n_1}{n_2} \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} Z_1 \\ \omega_1 \end{Vmatrix} \tag{6}$$

Această matrice conține deci ecuațiile de legătură între mărimile caracteristice spațiului obiect și cele ale spațiului imagine.

Pentru ca punctul B să fie imaginea lui A este necesar ca toate razele ce pornesc din A să ajungă în B, deci Z_2 să fie independent de ω_1. În acest caz punctele A și B sînt conjugate, iar planele perpendiculare pe axul optic principal, care le conțin, se numesc plane conjugate.

Matricea care face legătura între mărimile caracteristice punctelor conjugate se obține punînd condiția ca termenul 12 al matricei (6) să fie egal cu zero.

Deci :

$$x_1 x_2\left[\frac{1}{r}\left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right) + \frac{n_1}{n_2 x_1} - \frac{1}{x_2}\right] = 0 \tag{7}$$

Această condiție se numește condiția de stigmatism. Cînd este îndeplinită, unui punct obiect îi corespunde un punct imagine (fig. 2).

Ecuația (7) după aranjarea convenabilă a termenilor devine :

$$n_2\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x_2}\right) = n_1\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{x_1}\right)$$

deci invariantul lui Abbe din ecuațiile (1).

Eliminînd cu ajutorul ecuației (7) pe r din termenii 11 și 22 ai matricei (6), se obține matricea corespunzătoare punctelor conjugate :

$$\begin{Vmatrix} Z_2 \\ \omega_2 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} \frac{x_2 n_1}{x_1 n_2} & 0 \\ \left(\frac{n_1}{n_2} - 1\right) \cdot \frac{1}{r} & \frac{x_1}{x_2} \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} Z_1 \\ \omega_1 \end{Vmatrix} \tag{8}$$

Se observă prin comparație cu ecuațiile (1) că termenul 11 reprezintă factorul corespunzător măririi transversale, termenul 21 este tocmai $-\frac{1}{f_2}$, iar termenul 22 permite obținerea invariantului Lagrange — Helmholtz.

Dacă punctele se găsesc pe axa optică principală, atunci $Z_1 = Z_2 = 0$. Notăm unghiurile formate de raze cu axa optică principală u_1 și u_2. Atunci ecuațiile caracteristice trecerii razelor prin sistem sînt :

$$Z_2 = \frac{x_2 n_1}{x_1 n_2} Z_1 ; \quad u_2 = \frac{x_1}{x_2} u_1 .$$

de unde rezultă că : $Z_2 n_2 u_2 = Z_1 n_1 u_1$, invariantul amintit în formulele (1). Din cele arătate, se vede că ecuația (7) împreună cu matricea (8) conțin toate elementele caracteristice punctelor conjugate A și B în aproximația lui Gauss. La înlocuiri în calcule concrete se va ține seama că vîrful dioptrului V este originea axelor de cordonate.

Metoda folosită permite eliminarea calculelor greoaie, geometrice, bazate pe asemănări de triunghiuri și teoreme trigonometrice, întrebuințate în demonstrațiile clasice.

Cînd razele nu sînt paraxiale se pot obține pe aceeași cale formulele corespunzătoare focalelor sagitală și tangențială și ecuațiile suprafețelor caustice.

Aplicații

Lentile groase. Studiem cazul asocierii a doi dioptri sferici, care au axul principal comun. Acest sistem optic este un sistem centrat și formează o lentilă. Dacă distanța x între cei doi dioptri este comparabilă cu razele

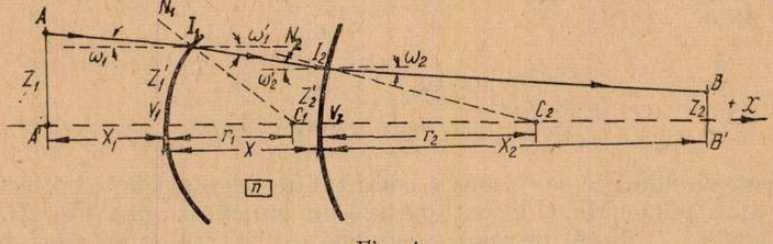


Fig. 4

lor de curbură, sistemul formează o lentilă groasă. Mersul unei raze de lumină printr-un astfel de sistem se vede în fig. 4.

Fiecare din dioptri care formează sistemul este caracterizat printr-o matrice de forma matricei (6). Considerînd că lentila este mărginită de aer, iar între dioptri mediul are indicele de refracție n, pentru a găsi ma-

tricea caracteristică ansamblului, presupunem că raza care pornește din A ajunge după refracție prin primul dioptru pe suprafața celui de al doilea, în I_2.

Matricea caracteristică acestei treceri este:

$$\begin{Vmatrix} Z_2' \\ \omega_2' \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 - \frac{x}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right) & x_1 x\left[\frac{1}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{n x_1} - \frac{1}{x}\right] \\ \left(\frac{1}{n} - 1\right)\cdot\frac{1}{r_1} & \frac{x_1}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{n} \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} Z_1 \\ \omega_1 \end{Vmatrix} \tag{9}$$

Trecerea de la I_2 pînă la B, prin refracție pe dipotrul al doilea, se descrie printr-o matrice asemănătoare, în care însă, distanța de la dioptru la obiect va fi egală cu zero:

$$\begin{Vmatrix} Z_2 \\ \omega_2 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 1 - \frac{x_2}{r_2}(1 - n) & x_2 n \\ (n - 1)\frac{1}{r_2} & n \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} Z_2' \\ \omega_2' \end{Vmatrix} \tag{10}$$

Efectuînd produsele între matrici se obține matricea care caracterizează trecerea unei raze din spațiul obiect în spațiul imagine, pentru o lentilă groasă, în aproximația lui Gauss.

$$\begin{Vmatrix} Z_2 \\ \omega_1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} \left[1 - \frac{x_1}{r_2}(1 - n)\right]\cdot\left[1 - \frac{x}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{x_2 n}{r_1}\left(\frac{1}{n} - 1\right)\right] & \\ \left[1 - \frac{x_2}{r_2}(1 - n)\right] x_1 x\left[\frac{1}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{n x_1} - \frac{1}{x}\right] + \frac{x_1 x_2}{r_1} n\left(1 - \frac{1}{n}\right) + x & \\ (n - 1)\frac{1}{r_2}\left[1 - \frac{x}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right)\right] + \frac{n}{r_1}\left(\frac{1}{n} - 1\right) & \\ (n - 1)\frac{x_1 x}{r_2}\left[\frac{1}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{n x_1} - \frac{1}{x}\right] + n\left[\frac{x_1}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{n}\right] & \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} Z_2 \\ \omega_1 \end{Vmatrix} \tag{11}$$

Pentru a obține matricea corespunzătoare punctelor conjugate este necesar ca Z_2 să nu depindă de ω_1, deci se pune condiția de stigmatism.

$$\left[1 - \frac{x_2}{r_2}\left((1 - n)\right)\right]\cdot\left[\frac{1}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{n x_1} - \frac{1}{x}\right] x_1 x + \\ + \frac{x_1 x_2}{r_1} n\left(1 - \frac{1}{n}\right) + x_2 = 0 \tag{12}$$

sau

$$x_1 x_2\left\{\left[\frac{1}{x_2} - \frac{1}{r_2}(1 - n)\right]\cdot\left[\frac{x}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{x}{n x_1} - 1\right] + \right. \\ \left. + \frac{n}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right) + \frac{1}{x_1}\right\} = 0 \tag{13}$$

Aranjînd în mod corespunzător termenii din formula (13) se obţin elementele 11 şi 22 ale matricii (11). Elementul 21 nu necesită decît o aranjare convenabilă a termenilor săi.

După efectuarea calculelor se obţine matricea corespunzătoare trecerii razelor de la punctul obiect A la punctul imagine B.

$$\left\| \begin{matrix} Z_1 \\ \omega_2 \end{matrix} \right\| = \left\| \begin{matrix} \left[1 - \frac{x_2}{r_2}(1-n)\right] \cdot \frac{x}{x_1 n} + \frac{x_2}{x_1} & 0 \\ (n-1)\left[\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} - \frac{x}{r_1 r_2}\cdot\frac{(n-1)}{n}\right] & -\frac{1}{x_2}\cdot x_1 x\left[\frac{1}{r_1}\left(1-\frac{1}{n}\right)+\frac{1}{n x_1}-\frac{1}{x}\right] \end{matrix} \right\| \cdot \left\| \begin{matrix} Z_1 \\ \omega_1 \end{matrix} \right\| \tag{14}$$

Expresia (13) după o aranjare a termenilor devine

$$(n-1)\left[\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} - \frac{x}{r_1 r_2}(n-1)\right] = \frac{1}{x_2}\left[\frac{x}{r_1 n}(n-1) + \frac{x}{n x_1} - 1\right] + \frac{x}{n r_2 x_1}(n-1) + \frac{1}{x_1} \tag{15}$$

Matricea (14) şi formula (15) conţin toate formulele de bază ale unei lentile groase [1], [2]. Astfel termenul 11 reprezintă mărirea transversală, termenul 21 convergenţa sistemului cu semn schimbat ($-C$), iar termenul 22 mărimea unghiulară. Expresia (15) face legătura între convergenţă şi distanţele x_1 şi x_2, măsurate de la vîrfurile dioptrilor respectivi.

Se pot introduce cu uşurinţă şi planele principale ca plane conjugate pentru care mărirea transversală este + 1. Luînd ca puncte de referinţă aceste plane se obţine o matrice mai simplă în care termenul 21 rămîne neschimbat faţă de (14) şi reprezintă inversul distanţei focale imagine luată cu semn schimbat. Pentru asociaţii de lentile groase este preferabil să se folosească planele principale.

Cu ajutorul termenului 11 al matricei (11) în cazul cînd termenul 12 este nul, deci în condiţii de stigmatism, se obţine :

$$x_2 = \frac{1}{C}\left(1 - \frac{Z_2}{Z_1}\right) - \frac{x}{r_1}\left(1 - \frac{1}{n}\right)\cdot\frac{1}{C}$$

măsurat de la V_2.

Dacă inversăm drumul razelor de lumină, ţinînd cont de convenţiile de semn se obţine :

$$x_1 = -\frac{1}{C}\left(1 - \frac{Z_1}{Z_2}\right) + \frac{x}{r_2}\left(1 - \frac{1}{n}\right)\cdot\frac{1}{C}$$

măsurat de la V_1.

Pentru $Z_1 = Z_2$, se obţin poziţiile planelor principale faţă de vîrfurile dioptrilor respectivi.

Înlocuind în termenul 22 al matricei (14) mărimile x_1 şi x_2 de sus, se obţine în final relaţia lui Lagrange — Helmholtz :

$$u_2 Z_2 = u_1 Z_1$$

unde am notat cu u_2 și u_1 unghiurile pe care le formează raza care pornește de la un punct obiect aflat pe axa optică principală, cu această axă, respectiv raza care ajunge la punctul imagine aflat pe axa optică principală cu această axă (fig. 5).

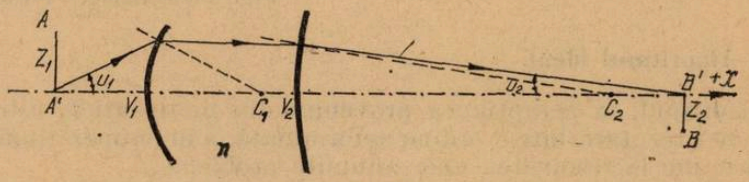


Fig. 5

Lentile subțiri. Dacă distanța x dintre dioptri este neglijabilă, matricea (14) și formula (15) devin :

$$\begin{Vmatrix} Z_2 \\ \omega_2 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} \frac{x_2}{x_1} & 0 \\ (n-1)\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) & \frac{x_1}{x_2} \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} Z_1 \\ \omega_1 \end{Vmatrix} \tag{16}$$

$$(n-1)\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) = \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \tag{17}$$

Cele două expresii conțin formulele cunoscute ale unei lentile subțiri [1], [2]. La o lentilă subțire planele principale coincid cu lentila, deci termenul 21 al matricei (16), care reprezintă convergența, este tocmai inversul distanței focale imagine luată cu semn schimbat.

Urmînd aceeași cale ca cea arătată anterior la dioptrul sferic se deduce cu ușurință și relația lui Lagrange — Helmholtz.

După cum se vede din această sumară expunere, scrierea ecuațiilor sistemelor optice sub formă matricială ușurează mult calculele complicate care se fac folosind metodele obișnuite. În plus, forma liniară a ecuațiilor permite alcătuirea unui program care poate fi efectuat și de calculatoare cu performanțe mai reduse.

Metoda descrisă este aplicabilă la sisteme optice oricît de complicate reducîndu-se de fapt la simple înmulțiri de matrici.

BIBLIOGRAFIE

1. *V. V. Bianu.* Optică geometrică, Editura tehnică, București 1962.
2. *S. E. Friș — A. V. Timoreva.* Curs de fizică generală. Vol. 3, Editura tehnică, București, 1965
3. *P. Fleury — I. P. Mathieu,* Images optiques, Paris 1970
4. *A. Marectual,* Optique geometrique, Handbuch der Physik, Vol. XXIV 1965
5. *Miles V. Klein,* Optics New-York, 1970

ALGORITMIZAREA ÎN PROCESUL DE ÎNVĂȚARE

Prof. *Chelu Iunian**, București

I. Algoritmul ideal.

Algortmul, în accepțiunea provenită din matematică, este o prescripitie de executare, într-o ordine determinată, a unor operațiuni elementare, care duc la rezolvarea unor anumite probleme.

Dacă se notează cu a_0 starea inițială a obiectului asupra căruia se aplică lanțul de operatori $A_0, A_1, A_2 \ldots A_n$ și cu $a_1\ a_2 \ldots a_n$ stările prin care trece acest obiect pînă la starea finală a, atunci algoritmul poate fi reprezentat simbolic astfel :

$$a_0 \xrightarrow{A_0} a_1 \xrightarrow{A_1} a_2 \xrightarrow{A_2} \ldots \xrightarrow{A_{n-1}} a_n \xrightarrow{A_n} a$$

Caracteristic la acest tip de algoritm este exactitatea descrierii stărilor, a operatorilor și a trecerilor de la o stare la alta. Termenii în care se fac aceste descrieri sînt în afară de orice îndoială, așa încît drumul către rezultatul final este strict determinat.

O altă caracteristică o constituie generalitatea lui, capacitatea de a fi aplicat unei mulțimi de obiecte de tip a_0 și nu unui singur obiect. Ca exemplu poate fi dat algoritmul de căutare a celui mai mic multiplu comun al mai multor numere. Acest algoritm se aplică oricărei submulțimi din mulțimea numerelor naturale și de aici decurge nu numai generalitatea ci și utilitatea lui.

Algoritmul matematic pornește de la ideea existenței și a unicității unui rezultat final și își propune doar să-l găsească. Aceasta constituie așa numita rezultativitate a algoritmului. El mai presupune operarea cu obiecte constructive de un tip standard (de obicei simboluri) de al căror conținut se poate face abstracție în timpul operațiilor ; interpretării de conținut revenindu-i numai datele inițiale și cele finale.

Toate aceste caracteristici sînt tot atîtea condiții pe care trebuie să le îndeplinească o mulțime de obiecte și de operatori pentru a fi posibilă construirea unui algoritm matematic.

Trebuie realizată o corespondență biunivocă între simbolurile cu care se operează și conținutul reflectat de acestea (corespondență nu totdeauna posibilă), trebuie definită natura operatorilor și a condițiilor lor de aplicare atît de precis, încît să devină posibilă simbolizarea lor, și în sfîrșit, trebuie demonstrată existența și unicitatea rezultatului aplicării lanțului de operatori, pentru ca să se poată construi acest algoritm.

Utilitatea acestor algoritmi decurge chiar din caracterul formal pe care îl capătă prin simbolizarea completă a conținutului și operațiilor. În timpul aplicării lor atenția nu este concentrată pe sensul operațiilor și pe semnificația de conținut a semnelor și de aceea viteza și siguranța atingerii rezultatului crește. Chiar mai mult, simbolizarea totală face posibilă utilizarea mașinilor și deci înlăturarea acestor sarcini din activitatea umană eliberînd-o astfel pentru aspectele creatoare ale acesteia.

---

* Ministerul Educației și Învățămîntului

II. Dezvoltarea algoritmului

Algoritmul matematic are însă și neajunsuri, care provin tocmai din strictețea condițiilor lui definitorii, strictețe care-l face imposibil de aplicat la domenii cum ar fi psihologia, pedagogia, fizica ș.a. A fost necesară extinderea structurii algoritmului, generalizarea lui, prin eliminarea unora dintre condițiile enumerate mai sus, pentru ca aria aplicațiilor lui să poată crește. În acest fel algoritmul a devenit mai puțin „tare" însă a căpătat o diversitate mult mai mare.

1. Extensia principală s-a realizat prin introducerea operatorilor și a obiectelor cu conținut alături de cei simbolizați, sau chiar prin înlăturarea completă a simbolurilor.

Aceasta a permis operarea cu obiecte care pot fi descrise cu mijloace lingvistice sau de altă natură și acceptarea unor descrieri mai puțin riguroase a operatorilor și a obiectelor. Această nouă formă de prescripție algoritmică păstrează însă rezultativitatea, generalitatea și chiar determinarea de care se bucură algoritmii matematici. Dificultatea operării în aceste condiții constă în mînuirea greoaie a sistemelor de propoziții cu conținut bogat, tot timpul aplicării operațiilor și în imposibilitatea de a le mecaniza.

2. O altă direcție de generalizare este cea care s-a realizat prin trecerea de la algoritmul cu pași strict determinați la cel cu pași stocastici. La algoritmul ideal succesiunea pașilor este rigidă; se știe precis că aplicînd obiectului aflat în starea a_i, operatorul $\mathbf{A}_i$, acesta îl aduce în starea a_{i+1} și nu alta. Cu alte cuvinte, probabilitatea de trecere din starea a_i în starea a_{i+1}, prin aplicarea operatorului $\mathbf{A}_i$, este egală cu unitatea. Cu totul altfel decurg trecerile la algoritmii stocastici. Aici trecerea din a_i are mai multe posibilități, iar probabilitatea de trecere din a în fiecare din acestea este diferită pentru același operator. Operatorul $\mathbf{A}_i$ este deci asociat unui cîmp de probabilitate pentru că fiecărei stări de trecere din a_i îi corespunde o probabilitate bine determinată.

Un astfel de algoritm nu se poate construi decît în urma cunoașterii funcției de distribuție a probabilităților de trecere dintr-o stare în alta, corespunzător lanțului de operatori dat.

3. Dezvoltarea conceptului de algoritm nu s-a făcut numai pe căile descrise mai sus, ci și prin diversificarea funcțiilor pe care acesta trebuia să le îndeplinească, așa au apărut conceptele de algoritmi de comandă, de funcționare, de recunoaștere, de transformare, de așteptare, de stocare, de transmitere etc.

După caracterul informației cu care operează algoritmii, au apărut: *Algoritmi cu informație completă* asupra obiectelor și operațiilor la care trebuie supuse acestea. Acești algoritmi presupun existența unor mijloace de captare a informației inverse, cu privire la starea obiectului, după fiecare pas. Dacă acesta nu se găsește în limitele standard prevăzute în prescripție, operatorul următor nu mai poate fi aplicat fără riscuri de eșec. *Algoritmi cu informație incompletă* asupra structurii obiectelor cu care operează, asupra relației dintre starea de intrare și cea de ieșire la fiecare pas, asupra influențelor perturbatoare, asupra funcției de distribuție a probabilității, asupra operatorilor etc. În cazul acestora operațiile sînt declanșate pe baza unor date parțiale și deci cu șanse minime privind rezultativitatea, dar corectabile pe parcurs.

În concluzie, extensia pe care a suferit-o conceptul de algoritm de la forma sa inițială la marea varietate de algoritmi actuali este în esență o trecere de la prescripția de înlăturare completă a nedeterminării, la prescripția de reducere a acesteia. Algoritm poate fi considerat astăzi orice prescripție care ne ajută să atingem rezultatul mai repede, cu energie mai mică și în limite acceptabile în raport cu scopul propus.

III. Algoritmul și învățarea.

Este posibilă algoritmizarea întregii instrucții sau trebuie să ne mulțumim doar cu învățarea de către elevi a unor algoritmi? Se știe că pedagogia a acumulat în decursul istoriei o experiență uriașă, însă datorită faptului că mult timp nu a fost înțeleasă natura statistică a legilor după care decurg procesele de influențare a elevilor de către factorii educaționali, nu s-a putut ajunge la formularea unor legi exacte ale acestor procese și nici la o metodologie riguroasă de cercetare experimentală a acestora.

Din acest motiv nu cunoaștem astăzi operatorii pedagogici și cîmpul de probabilitate a stărilor posibile ale sistemului educațional. Nu știm, cu alte cuvinte probabilitatea diferitelor rezultate ale aplicării unor măsuri educative, pentru ca să putem alege acei operatori care micșorează frecvența de trecere în stări nedorite ale sistemului. Nu avem deci date cantitative, provenite din măsurători experimentale validate, asupra multor procese importante angrenate în procesul de învățare și deci nu sîntem în stare să formulăm algoritmi ai instrucției.

1. Algoritmizarea întregului proces de instrucție este însă posibilă. Acest fapt a fost înțeles odată cu descoperirea legilor ciberneticii, în baza cărora procesul de educație este privit ca un proces de comandă și control al cărui obiectiv final este autoreglarea, autocomanda. Este clară nu numai posibilitatea algoritmitizării și deci a optimizării procesului de educare ci și metodologia de cercetare experimentală a acestuia. Se știe că algoritmii de instruire pot fi algoritmi cu treceri stocastice și că pentru construirea lor trebuie să cunoaștem probabilitățile de trecere de la o stare la alta a sistemului educațional, că deocamdată acești algoritmi sînt cu informație incompletă, dar că pe măsură ce experimentul psiho-pedagogic va înainta, informația va deveni mai completă în sensul analizat mai sus, iar reducerea nedeterminării va înainta.

Instruirea programată este acea modalitate de instruire care a apărut din sinteza acestor rezultate cantitative obținute pînă în prezent cu privire la procesul de instruire.

Programa, în cadrul acestei forme de instruire, nu este altceva decît o prescripție algoritmică a procesului de transformare prin care trece elevul, prescripție care se perfecționează pe măsură ce numărul experimentărilor și utilizărilor ei crește.

Se poate realiza însă și o macroprogramare, adică un algoritm de comandă și de transformare în cadrul căruia operațiunile executate atît de elev cît și de profesor să se desfășoare după o prescripție algoritmică. Către ce altceva ne îndreptăm prin realizarea caietului de lucru al elevului și a manualului pentru profesor, decît spre o macroprogramare a procesului de instruire? Aceste două prescripții destinate părții care comandă și celei care se pregătește să se autocomande, trebuie de la început concepute în această relație algoritmică, de ansamblu.

2. Al doilea aspect al relației algoritmizare — instrucție este cel al învățării propriu zise a algoritmilor de către elevi și profesori. Procesul de instrucție poate decurge după un algoritm care nu este necesar să fie reținut, ci doar parcurs pentru economia de forțe, dar poate să conțină ca sarcini însușirea și chiar descoperirea algoritmilor. La acest aspect ne referim în continuare. El este cel mai ușor de realizat și chiar se realizează parțial în școlile noastre. Principala obiecțiune care se ridică împotriva învățării algoritmilor de către elevi este așa zisa „șablonizare" a gîndirii elevilor.

În această privință se pot spune următoarele : — În procesul de instruire nu se urmărește numai educarea gîndirii creatoare. Un loc important îl ocupă însușirea unei varietăți de deprinderi, care trebuie să se desfășoare cît mai automatizat. Aceste deprinderi nu sînt valoroase numai prin ele însile, ci și prin participarea lor la orice gen de activitate creatoare ; — Apoi, învățarea algoritmilor nu se reduce numai la însușirea algoritmilor gata construiți ci și la descoperirea, construirea și formularea lor de către elevi, iar acestea sînt din punct de vedere psihologic procese cu caracter creator. — Și în sfîrșit, învățarea algoritmilor nu consumă întregul efort afectat educației. Cea mai mare parte din acesta poate fi rezervat cultivării inițiativei, elaborării priceperii de a găsi soluția în cazurile în care nu este posibil un algoritm sau în care acesta este necunoscut.

În orice caz, neînvățarea algoritmilor cunoscuți, sau învățarea lor implicită cum o facem astăzi, este dăunătoare pentru că irosește energia celor care se instruiesc. De teama șablonizării formulăm în mod ascuns unele prescripții algoritmice, lăsîndu-l pe elev să ghicească utilitatea regulilor, sau a descrierilor pe care i le prezentăm. Evităm spre exemplu să-i învățăm pe elevi în mod explicit, algoritmii de recunoaștere, atît de folositori pentru orientarea în cadrul disciplinei respective și a aplicațiilor ei. Iată cîteva exemple de algoritmi pe care îi ținem încă mascați :

— algoritmul de recunoaștere a caracterului ondulatoriu a unei radiații, folosit de Hertz și de alți cercetători pentru a stabili cărei clase îi aparține radiația studiată ; — algoritmul de recunoaștere a unei lentile sau oglinzi dintr-o mulțime dată ; — algoritmul de recunoaștere a procesului de udare a unui vas de către un lichid ; — algoritmul de recunoaștere a acțiunii de tip mecanic, dintr-o mulțime de alte acțiuni ; — algoritmul de recunoaștere a poziției centrului de greutate a unei plăci plane paralele și subțiri ; — algoritmul de recunoaștere a poziției de echilibru stabil ; — algoritmul de recunoaștere a unei pîrghii ș.a.

Acești algoritmi sînt ținuți în stare latentă, la nivelul unor descrieri sau definiții foarte vagi, pentru că plecăm de la ideea că în procesul de recunoaștere se utilizează aceleași însușiri ale fenomenului, ca în procesul de formare a noțiunii respective. Ori lucrurile nu stau așa ; de cele mai multe ori pentru recunoaștere nu recurgem la notele specifice cuprinse în definiție, ci la cu totul altele, sau numai la o parte din cele pe care se întemeiază definiția. Alteori obiectul care trebuie recunoscut nu are o definiție și nici nu este necesar să-i dăm, însă recunoașterea lui se impune. Necesitatea construirii unui algoritm de recunoaștere este deci independentă de necesitatea de a defini obiectul. Spre exemplu : în camera Wil-

son se produce o reacţie între particule cunoscute a cărei desfăşurare este fotografiată. Se cere construirea unui algoritm de recunoaştere a produselor reacţiei. Acest algoritm ne permite să determinăm clasele de particule cărora le aparţin produsele finale ale interacţiei fără să ne oblige să le definim. Alt algoritm ne va permite să identificăm starea produselor iniţiale care intră într-un proces, sau chiar a produselor intermediare. Fără algoritmii de recunoaştere nu se pot aplica cei de transformare sau cei de funcţionare.

Algoritmii de recunoaştere sînt uneori şi algoritmii de transformare, pentru că datele de care dispunem cu privire la obiectul respectiv, trebuie supuse unor transformări pentru ca obiectul să poată fi recunoscut. Ce altceva, decît un mare algoritm de transformare, în scop de recunoaştere, este întregul lanţ de operaţii la care este supus un semnal electromagnetic de la interacţia sa cu antena, pînă la ieşirea prin difuzor.

Să-i învăţăm pe elevi că operaţiile care însoţesc introducerea unui ac magnetic într-o regiune suspectată de a fi în stare de cîmp, constituie un algoritm de recunoaştere, că lanţul de operaţii pe care-l executăm cu ajutorul electroscopului pentru a determina semnul sarcinii unui corp electrizat, este de asemenea un algoritm de recunoaştere, ş.a.m.d.

Dar cel mai interesant aspect al relaţiei algoritm-învăţare este însăşi algoritmizarea : operaţia de descoperire, construire şi formulare a unui algoritm de către elevi.

Pentru a stimula elevii în căutarea algoritmilor este necesar să formulăm astfel de probleme, care să nu poată fi rezolvate decît prin construirea algoritmului, singurul în stare să dea certitudinea rezolvării. Spre exemplu : se dau patru rezistori cu rezistenţa cunoscută şi se cere să se construiască grupările a căror rezistenţă echivalentă este cuprinsă într-un interval dat. Pentru rezolvarea acestei probleme este necesar să se ştie, mai întîi, cîte grupări constructiv-distincte sînt posibile şi apoi să se verifice care dintre ele poate avea o rezistenţă cu valoarea cuprinsă în intervalul dat. Dar cum se poate stabili inventarul complet al grupărilor de patru rezistori fără riscul de a pierde vreuna? Elaborînd algoritmul de construcţie al acestora. Iată o variantă a acestui algoritm.

1) Se realizează grupările posibile numai cu doi rezistori.

2) Se introduce al treilea rezistor în paralel cu fiecare grupare obţinută la punctul 1.

3) Se introduce al treilea rezistor în serie cu fiecare grupare obţinută la punctul 1.

4) Se introduce al treilea rezistor în paralel cu fiecare rezistor din fiecare grupare obţinută la pct. 1.

5) Se introduce al treilea rezistor în serie cu fiecare rezistor din fiecare grupare obţinută la pct. 1

6) Se elimină grupările care nu sînt distincte de la punctele 2, 3, 4, 5.

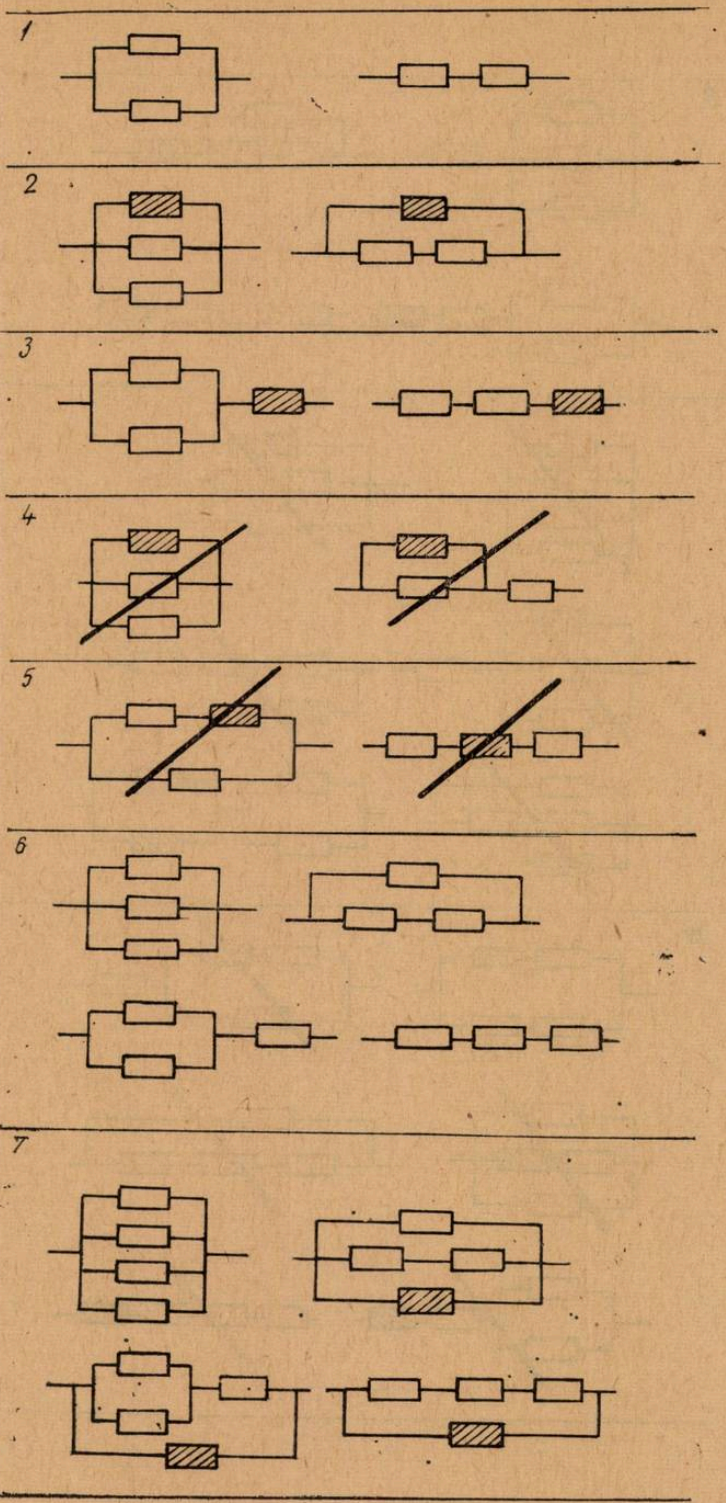
7) Se introduce al 4-lea rezistor în paralel cu fiecare grupare care a rămas după operaţia 6.

8) Se introduce al 4-lea rezistor în serie cu fiecare grupare care a rămas după operaţia 6.

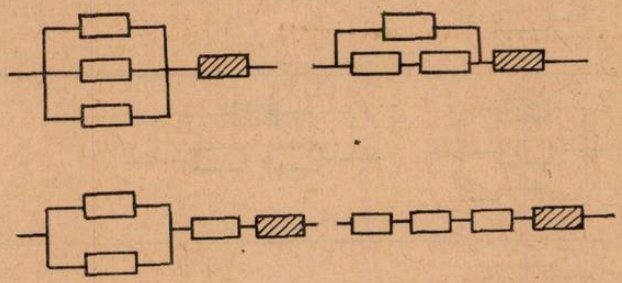
9) Se introduce al 4-lea rezistor în paralel cu fiecare rezistor din fiecare grupare rămasă după operaţia 6.

10) Se introduce al 4-lea rezistor în serie cu fiecare rezistor din fiecare grupare rămasă după operaţia 6.

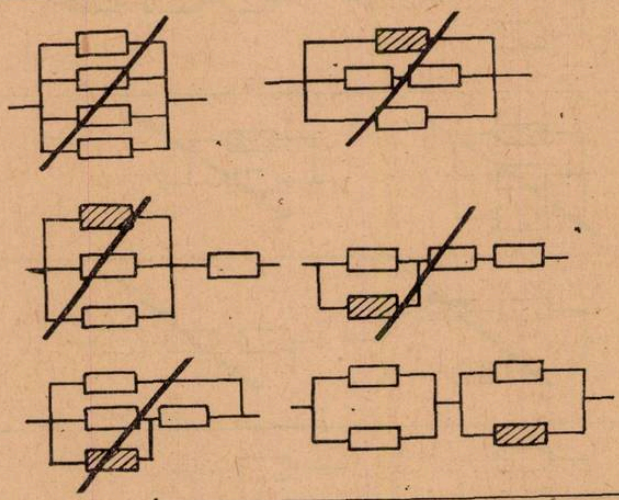
11) Se elimină grupările care nu sînt distincte de la punctele 7, 8, ,9 10.


1
2
3
4
5
6
7

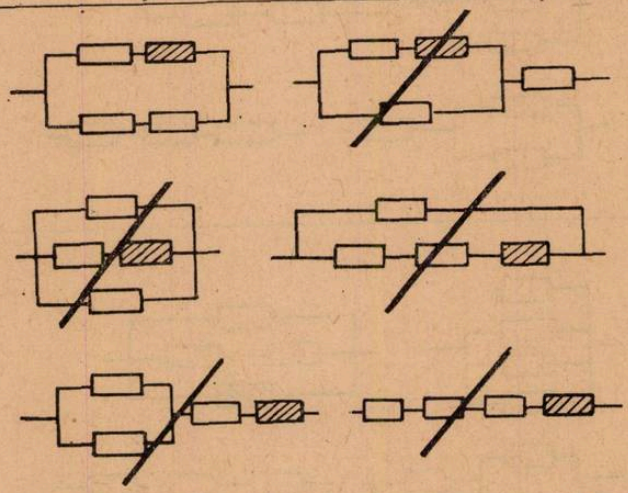
8



9



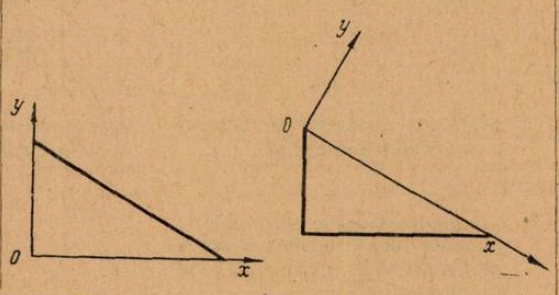
10.

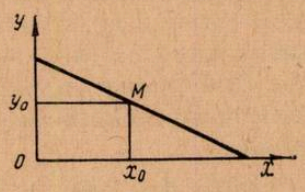
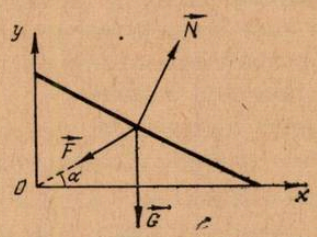


Aplicînd acest algoritm se ajunge la concluzia că se pot construi numai 10 grupări distincte din punct de vedere constructiv și se poate trece la o a doua fază de rezolvare a problemei, eliminarea grupărilor cu rezistența echivalentă situată în afara intervalului impus. Majoritatea elevilor pornesc intuitiv la construcția diferitelor tipuri de rețele cu cei patru rezistori și ajung probabil la cele zece variante fără să-și pună problema metodei care te duce inevitabil la soluție. Ideea de algoritm, deprinderea de algoritmizare, îi ajută să iasă din planul încercărilor și să treacă în cel al metodei.

Algoritmizarea rezolvării poate atinge proporții și mai mari. Elaborarea unui algoritm poate fi echivalentă cu elaborarea unei metode de o mare generalitate. Iată, în încheiere, modul în care se poate construi un algoritm în care transformarea se îmbină cu recunoașterea, determinată cu o mare probabilitate. Problema de la care se pleacă este o problemă de statica punctului material.

Un punct material M, de masă m, poate aluneca fără frecare pe ipotenuza unui triunghi dreptunghic OAB (cu catetele OA $= a$ și OB $= b$), fiind atras de vîrful O cu o forță $\vec{F}$, al cărei modul este invers proporțional cu patratul distanței dintre cele două puncte (coeficientul de proporționalitate fiind k). Să se determine acest coeficient și reacțiunea, astfel încît poziția de echilibru a punctului M să fie la jumătatea ipotenuzei.

	Algoritmul	Aplicarea lui
1.	Întocmește inventarul corpurilor cu care interacționează punctul M	— pămîntul — ipotenuza triunghiului — punctul material 0
	⇓	
2.	Întocmește inventarul acțiunilor exercitate asupra punctului M.	— atracția gravitațională — atracția punctului 0 — reacțiunea ipotenuzei AB
	⇓	
3.	Stabilește sistemul de referință în raport cu care punctul M este în echilibru	— triunghiul dreptunghic
	⇓	
4.	Stabilește sistemul de axe de coordonate față de care se determină poziția de echilibru	

	Algoritmul	Aplicarea lui
5.	Stabileşte coordonatele poziţiei de echilibru faţă de sistemul de coordonate ales.	
	⇓	
6.	Desenează vectorii forţelor care se exercită aspra punctului M	
	⇓	
7.	Scrie proiecţiile acestor vectori pe axele sistemului.	$G_x = 0$ | $N_x = N\sin\alpha$ | $F_x = F\cos\alpha$ $G_y = -G$ | $N_y = N\cos\alpha$ | $F_y = F\sin\alpha$
	⇓	
8.	Scrie ecuaţia condiţiei de echilibru pentru axa OX	$N\sin\alpha - F\cos\alpha = 0$
	⇓	
9.	Scrie ecuaţia condiţiei de echilibru pentru axa OY	$N\cos\alpha - F\sin\alpha - G = 0$
	⇓	
10.	Înlocuieşte în ecuaţiile de la 8 şi 9 proiecţiile forţelor de la 7.	$N\sin\alpha - \frac{K}{l^2}\cos\alpha = 0$ $N\cos\alpha - \frac{K}{l^2}\sin\alpha - G = 0$
	⇓	
11.	Explicitează mărimile care s-au cerut în funcţie de datele problemei	$N = \frac{K}{l^2}\cdot\frac{\cos\alpha}{\sin\alpha} = G\frac{\cos\alpha}{\cos^2\alpha - \sin^2\alpha}$ $K = l^2 G\frac{\sin\alpha}{\cos^2\alpha - \sin^2\alpha}$
12.	⇓	
	Stabileşte „condiţia de realitate" a rezultatelor obţinute.	$K > 0 \Rightarrow \cos^2\alpha > \sin^2\alpha$ $N \geqslant 0 \Rightarrow \cos^2\alpha > \sin^2\alpha$ deci $a > b$
	⇓	
13.	Calculează valorile mărimilor explicitate, dacă datele iniţiale ale problemei sînt cuprinse în condiţia de realitate.	

LEGAREA CUNOȘTINȚELOR DE PRACTICĂ, MIJLOC DE STIMULARE A INTERESULUI PENTRU STUDIUL CHIMIEI LA ELEVI

Lector univ. *ION DRAGAN*, Prof. *DONATA FURCA*, Timișoara

Fenomenele chimice, prin natura lor, sînt legate de practică, de activitatea omului orientată spre transformarea naturii. Această caracteristică a lor ar trebui să determine, prin ea însăși, interesul elevilor din clasele VII—VIII pentru chimie, deoarece în această perioadă de viață preadolescenții se interesează cu asiduitate de acele cunoștințe cu ajutorul cărora pot să realizeze ceva practic. Și totuși nu toți elevii sînt interesați de chimie și nu puțini sînt cei care au chiar rezultate slabe la învățătură la acest obiect. Aceasta se datorește, după părerea noastră, nevalorificării depline a valențelor practice ale acestui obiect, nepunerii în evidență, la lecții și la lucrările de laborator, a acestor valențe. Tocmai de aceea preocuparea noastră s-a îndreptat în acest sens.

Interesul pentru cunoștințele teoretice se formează la elevi atunci cînd aceștia încep să înțeleagă necesitatea și utilitatea acestor cunoștințe pentru viață, pentru practică. Dar acest lucru nu este posibil prin simpla declarare sau decretare a acestei calități. Preadolescentul nu se mulțumește cu expresii ca „este foarte important să cunoașteți formula cutare" sau „este necesar să stăpîniți temeinic cunoștințele de chimie fiindcă ele vă sînt necesare în viață" etc. ci, la această perioadă de dezvoltare psihică, elevul dorește *să vadă, să i se demonstreze utilitatea și necesitatea.* Iar acest lucru se poate realiza prin :

a) modul în care este organizată activitatea instructiv-educativă la acest obiect ;

b) prin conținutul cunoștințelor predate ;

c) prin metodele utilizate în acest scop.

Acestea au fost, dealtfel, criteriile după care ne-am condus în organizarea și desfășurarea lecțiilor de chimie la clasele a VII-a și a VIII-a în vederea trezirii la elevi a interesului pentru această disciplină.

În organizarea activității instructiv-educative (lecții, lucrări practice) am pornit de la următoarea premisă psihologică : elevul în general și preadolescentul în special este interesat de acele cunoștințe care-l ajută să-și explice și să rezolve probleme practice, întîlnite în viață. În acest sens, am pornit de obicei de la ceea ce au observat ei în viața de toate zilele, de la experiența lor cognitivă. Astfel la studiul *hidrogenului* am întrebat pe elevi cum își explică faptul că baloanele radiosondelor de la stațiile meteorologice (ei văzuseră asemenea baloane) se ridică în aer. Răspunsul a venit repede : „gazul cu care sînt umplute este mai ușor decît aerul". De aici, ne-a fost ușor să stabilim această proprietate a hidrogenului și altele.

Tot pornind de la observațiile lor am predat și noțiunea de reacție de descompunere și am explicat una din metodele de obținere a bazelor prin tratarea oxizilor metalici cu apa (elevii cunoșteau din observațiile obișnuite procedeul de „stingere" a varului).

La studiul *petrolului*, elevii cunoșteau din practică principalele fracțiuni care se obțin din prelucrarea petrolului și o mulțime de întrebuințări ale acestora ; bazîndu-se pe aceste cunoștințe am putut deduce proprietățile și caracteristicele acestor fracțiuni și modul cum se obțin ele din petrol.

Pornind de la faptul că elevii cunoșteau că *alcoolul etilic* se obține din diferite fructe (struguri, prune) ; de asemenea cunoșteau că fructele

sînt dulci, deci conţin o zaharidă (glucoza), dar nu întotdeauna aceste fructe se transformă în alcool etilic ci numai în condiţii speciale şi anume sub acţiunea drojdiei de bere, care conţine o enzimă numită zimază, deci pornind de la cunoştinţele lor practice am putut explica ce înţelegem prin fermentaţie şi de aici la metoda de obţinere a alcoolului etilic etc.

Elevii au manifestat un interes deosebit la aceste lecţii căci în cadrul lor au aflat răspunsul şi explicaţia ştiinţifică la o serie de fenomene pe care le cunoscuseră pînă atunci în mod empiric.

Facilitarea cunoaşterii modului în care se aplică teoria în practică, cunoştinţele din lecţii în viaţă, sporeşte simţitor interesul elevilor pentru lecţii. Acest lucru a apărut cu evidenţă cu prilejul unei *vizite* pe care am organizat-o cu elevii clasele a VII-a la una din staţiunile de filtrare a apei : Cu acest prilej noţiunile (metodele) de „filtrare", „decantare", „evaporare", „cristalizare", „distilare" au dobîndit mai multă claritate. Ei s-au convins de necesitatea stpăpînirii cunoştinţelor teoretice despre filtrare, de utilitatea practică a acestor cunoştinţe, de procesul complicat al filtrării la scară industrială.

Lecţia despre *oxigen* poate să plictisească pe elevi dacă este predată excesiv teoretic. Ea devine însă foarte interesantă atunci cînd profesorul valorifică în cadrul predării experienţa cognitivă a elevilor. O asemenea lecţie a devenit activă, vioaie cînd am cerut elevilor să ne redea cu ce prilej au văzut aplicaţii ale utilizării oxigenului (suflătoarele oxihidrice şi oxiacetilenice) ; alţi elevi nu văzuseră dar auziseră şi citiseră despre folosirea oxigenului în medicină (reanimarea), în aviaţie, la scafandri, sau în mină. Toate aceste implicaţii şi aplicaţii relatate de către elevi au făcut ca interesul lor pentru aspectul teoretic să fie viu, activ.

De asemenea la studiul *bioxidului de carbon*, printre alte proprietăţi ale CO_2 am subliniat şi proprietatea de a nu arde şi de a nu întreţine arderea. Pe baza acestei proprietăţi au dedus repede şi uşor întrebuinţarea CO_2 : la stingerea incendiilor, la stingătoarele de pe pereţii şcolii. Cunoscînd proprietatea de solubilitate a CO_2 în apă ei au putut indica, prin deducţie, întrebuinţările lui la obţinerea băuturilor gazoase (sifon, limonadă etc.)

Lecţia referitoare la *masele plastice* a fost pentru ei un exemplu elocvent de aplicare a cunoştinţelor teoretice în practică. Studiind proprietăţile maselor plastice, pe baza cunoaşterii acestora, elevii au adus foarte multe exemple referitoare la întrebuinţările lor în practică, scoţînd totodată în evidenţă superioritatea maselor plastice faţă de alte materiale pe care le înlocuiesc cu succes.

Interesul de cunoaştere a elevilor s-a manifestat şi mai pregnant în lecţiile experimentale, din laborator.

Astfel la o lucrare de laborator referitoare la metode şi anume la comportarea diferită a metalelor faţă de acizi, elevilor le-au fost puse la dispoziţie mai multe metale Al, Cu, Fe şi o serie de acizi HCl, H_2SO_4, HNO_3, concentraţi şi diluaţi. Pe baza experienţelor efectuate elevii au dedus că aluminiul nu reacţionează cu HNO_3 ; Fe se pasivizează cînd acidul este concentrat etc. Mult interes a trezit şi lucrarea de laborator prin care elevii au fost puşi să identifice natura substanţelor din eprubete, pe baza unor reacţii de recunoaştere a proteinelor şi a amidonului. Astfel ei au efectuat o serie de experienţe de coagulare, de precipitare, de culoare, pe baza cărora au identificat natura substanţelor din eprubete.

Toate aceste lucrări de laborator au fost desfăşurate în următoatele etape : a) pregătirea elevilor pentru lucru ; b) executarea lucrărilor sub

supravegherea directă a profesorului; c) prelucrarea rezultatelor adică tragerea concluziilor pe baza efectuării experienţelor;

d) întocmirea de către elevi a unui referat care să cuprindă experienţele efectuate, observaţiile şi concluziile lor.

La vîrsta preadolescenţei elevul este în stare să se intereseze şi de acele cunoştinţe de care va avea nevoie mai tîrziu în viaţă (interese mijlocite). De aceea la multe lecţii şi la multe teme noi am arătat marea aplicabilitate a cunoştinţelor de chimie în practica productivă în special în industria chimică, în agricultură etc. Deschizînd elevilor perspective asupra dezvoltării în viitorii ani, în lumina documentelor de partid, a *industriei chimice*, a aplicării rezultatelor acesteia la procesul de dezvoltare a societăţii noastre, le-am sporit în şi mai mare măsură interesul pentru studiul chimiei. Aşa, de exemplu, industria maselor plastice şi de fire şi fibre sintetice, care este o ramură relativ nouă a industriei chimice creată în anii construcţiei socialiste, în viitor va cunoaşte o dezvoltare impetuoasă datorită necesităţilor practice care solicită cantităţi tot mai mari de mase plastice avînd o serie de proprietăţi superioare altor materiale.

Pentru crearea unei agriculturi moderne şi deci cît mai productive le-am arătat elevilor importanţa deosebită a îngrăşămintelor chimice şi perspectivele deosebite de dezvoltare a acestei ramuri a industriei chimice.

La studiul ţiţeiului, a gazelor naturale, a minereurilor existente în ţara noastră s-a arătat dezvoltarea pe care o vor cunoaşte şi o cunosc acele ramuri ale industriei chimice care valorifică aceste resurse naturale şi asigură produsele necesare celorlalte ramuri ale industriei, agriculturii şi cerinţelor populaţiei.

Consideraţii finale. Desigur ar fi prematur să stabilim nişte concluzii categorice şi definitive cu privire la eficienţa intructiv-educativă a procedeelor utilizate de noi. Totuşi cîţiva indici ni se par concludenţi în acest sens. Aşa, de exemplu, au început să apară preocupări mai insistente în rîndurile elevilor faţă de problemele chimiei (întrebări în pauze, solicitarea unor cărţi, reviste etc. pentru documentare), mărirea numărului „chimiştilor" ca şi a celor cu truse şi „laboratoare" de chimie acasă — ni se par de asemenea semnificative din acest punct de vedere. Şi mai importantă ni se pare atitudinea pozitivă a elevilor faţă de acest obiect, considerat, pînă nu demult, arid şi greu de înţeles.

RECENZII

TRATAT DE CHIMIE ANORGANICĂ, Vol. II, NEMETALE

de Prof. Dr. Doc. *Dumitru Negoiu*, Universitatea Bucureşti

Editura tehnică, Bucureşti — 1972, 1135 p.

Tratatul de chimie anorganică, volumul II, partea despre nemetale, a prof. dr. docent *Dumitru Negoiu* constituie un aport valoros al literaturii de specialitate în limba română.

Ca şi în cazul primului volum cuprinzînd problemele de chimie generală, autorul a fost condus în elaborarea acestui tratat de necesitatea de a pune la dispoziţia specialiştilor, a studenţilor rezultatele obţinute

în domeniul chimiei anorganice (partea nemetalelor) în ultimele decenii, atît în cercetarea ştiinţifică cît şi în industrie.

Prin volumul de material cuprins, precum şi prin materialul bibliografic deosebit de bogat şi adus la zi, cartea poate fi considerată drept singurul tratat de chimie anorganică (nemetale), apărut în ţara noastră. Sînt expuse în cadrul a 5 mari capitole noţiunile referitoare la chimia nemetalelor, metode de obţinere, proprietăţi fizico-chimice.

În capitolul I sînt tratate gazele rare care fac parte din grupa zero a sistemului periodic al elementelor. Se prezintă starea naturală, obţinerea acestor gaze rare, proprietăţile fizice şi chimice, precum şi combinaţiile, descoperite recent, ale gazelor rare, natura lor, şi structura respectivă.

În capitolul al doilea se tratează chimia hidrogenului, a hidrurilor, chimia deuteriului şi chimia tritiului. În continuare se prezintă grupa halogenilor şi a astatinului, metodele de obţinere ale acestor elemente, combinaţiile cu oxigenul şi cu hidrogenul, structura halogenurilor tridimensionale, halogenurile cu structuri în straturi în lanţuri şi halogenurile moleculare.

Capitolul al treilea se ocupă cu studiul grupei a VI-a principale : oxigenul, teoria oxidării şi reducerii, oxizii, ozonul, apa oxigenată, peroxicombinaţiile şi apa. În continuare se prezintă chimia sulfului şi a combinaţiilor sale cu oxigenul şi hidrogenul, cu metalele, cu halogenii, combinaţiile oxihalogenate şi combinaţiile ciclice ale sulfului. În acest capitol se tratează şi despre seleniu, telur, poloniu şi combinaţiile acestora cu hidrogenul, oxigenul, halogenii, şi combinaţiile organice respective.

În capitolul patru al tratatului de chimie anorganică, partea nemetale, sînt prezentate elementele din grupa a V-a principală : azotul, fosforul, arsenul, antimoniul şi bismutul. Astfel, cititorul poate lua cunoştinţă despre starea naturală a acestor elemente, obţinerea şi proprietăţile fizice şi chimice, precum şi despre combinaţiile lor cu hidrogenul, oxigenul, cu halogenii, cu seleniul, cu sulful, cu radicalii organici, combinaţiile heterociclice şi homociclice ale unor elemente din această grupă principală.

În ultimul capitol este tratată grupa a IV-a principală. Se prezintă starea naturală a carbonului, proprietăţile sale fizice şi chimice, combinaţiile carbonului cu hidrogenul, cu halogenii, cu oxigenul, cu sulful, compuşii cianici şi carboranii.

Sînt prezentate chimia siliciului, combinaţiile sale cu hidrogenul, cu halogenii, cu oxigenul, cu sulful, cu azotul şi combinaţiile organice respective.

De asemenea se poate lua cunoştinţă despre chimia germaniului, a combinaţiilor sale cu hidrogenul, cu halogenii, cu oxigenul, cu sulful şi seleniul, cu azotul, heteropoliacizii şi sărurile lor, combinaţiile organice ale germaniului.

Asemănător sînt prezentate chimia elementelor staniu şi plumb, precum şi combinaţiile lor cu hidrogenul, cu halogenii, cu oxigenul, cu sulful şi selenul, cu azotul şi fosforul, cu arsenul şi carbonul precum şi combinaţiile organice respective.

Tratatul cuprinde o amplă biblografie concretizată în 29 tomuri de chimie anorganică străine apărute pînă în anul 1968.

Apariţia acestui tratat pune la dispoziţia tuturor cercetătorilor chimişti un material informativ extrem de util.

Conf. Dr. *Dinu Zăvoianu*, Univ. Bucureşti

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

DIALOGURI ASUPRA FIZICII

de prof. Dr. *N. Bărbulescu*

„Dialoguri asupra fizicii" constituie un studiu mai amplu asupra modului cum se scriu astăzi multe manuale de fizică generală pentru învățămîntul superior. Este o lucrare științifică cu caracter pedagogic (metodologic) în care sînt criticate o serie de practici învechite ale unor manuale și sînt expuse pe larg soluțiile propuse de autor în publicațiile sale anterioare didactice și științifice. Cartea reprezintă o contribuție importantă în lupta ce se duce astăzi împotriva ermetismului și a excesului de abstractizare, care au pătruns de mai multă vreme în învățămîntul superior. Ea pledează pentru expunerea cît mai clară și mai completă a cunoștințelor de fizică generală, în scopul de a perfecționa gîndirea științifică a tinerilor cercetători.

După o activitate neîntreruptă de 50 de ani în învățămîntul universitar, autorul a reușit să cunoască în mod temeinic principiile directoare ce trebuie să stea la baza predării fizicii în învățămîntul superior. Totodată el se consideră îndreptățit să formuleze o serie de reguli practice capabile să asigure succesul muncii la catedră a tinerilor fizicieni. Expunerea cuprinde și unele amănunte de ordin istoric, în legătură cu cercetarea științifică de la noi, în intervalul celor două războaie. Aceste amănunte ilustrează lupta de opinii care caracterizează dezvoltarea cercetării științifice.

În dorința de a obține calitatea maximă, autorul a renunțat la sistemul tradițional de expunere, pentru a adopta sistemul dialogat preferat de Galilei în celebra lui carte „Dialoguri asupra științelor noi".

În concluzie, „Dialoguri asupra fizicii" constituie o încercare de a trata critic o seamă de probleme didactice și științifice din domeniul fizicii. Cartea este de un netăgăduit folos studenților și profesorilor de toate categoriile, prin problemele pe care le ridică și prin soluțiile pe care le propune.

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE organizează:

1. La Cluj în zilele de 12—13 mai a.c. simpozionul cu tema : *„Spectroscopie și aplicațiile ei în industrie"* la care vor participa specialiști din cercetare, învățămîntul superior și industrie precum și cadre didactice din învățămîntul mediu. Tema simpozionului cuprinde spectroscopie optică, radiospectroscopie, spectroscopie nucleară și fenomene asociate, precum și folosirea acestor metode în industrie.

2. La Suceava, la începutul lunii iunie, consfătuirea cu tema : *„Contribuția cercurilor de elevi și a claselor speciale la realizarea unei pregătiri superioare a elevilor la fizică și la chimie"*. Referatele și comunicările vor fi expediate la sediul Societății pînă la data de 20 aprilie a.c.

3. La Brașov, în zilele de 22—23 sept. a.c. consfătuirea cu tema : *„Eficiența integrării în învățămînt a profesorilor de fizică și chimie, absolvenți ai secțiilor pedagogice din învățămîntul universitar și din institutele pedagogice"*. Referatele vor fi expediate la Societate pînă la data de 15 mai a.c.

4. La Satu Mare, în zilele de 6—7 oct. a.c. consfătuirea cu tema : *„Rolul activităților experimentale în condițiile modernizării predării fizicii și chimiei. Lucrările de laborator și posibilitățile locale de confecționare a materialului didactic"*. Referatele vor fi expediate la Societate pînă la 15 iunie a.c.

I.P. „Informația" — c. 2537

Index 43 459

Lei 3

B Astra

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Revista DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL X

5

MAI 1973
RFCABV 10 (5) 161 – 200 (1973)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI – 45 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Biografii

Prof. univ. N. *Calinicenco*, Iași și Acad. *Th. V. Ionescu*, București

1. La centenarul nașterii savantului Petru Bogdan (1873—1944) 161

Consultații pentru grad

Conf. dr. *Dinu Zăvoianu*, București

2. Stereochimia-Izomeria conformațională 165

Prof. dr. *Gavril Niac*, Craiova și *Ioan Zsako*, Cluj

3. Cît de mare este atomul de hidrogen excitat? 172

Prof. *Ion Brînzan*, Petrila

4. Principalele aplicații practice ale proprietăților de absorbție ale semiconductorilor 180

Prof. doctorand *Ioan Tîrnoveanu*, Constanța

5. Principiile mecanicii cuantice 183

Prof. dr. *Petre D. Sima*, Brașov

6. Cu privire la teoria sarcinilor concentrate și reprezentarea lor matematică 190

Ing. *Marin Triță*, București

7. Giroscopul 196

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; Teodor Bohățiel, lector univ.; Simion Bulgărea, prof. Maria Codreanu, prof.; Andra Körner, redactor; Nicolae Martalogu, conf. univ. Eleonora Mihul, cercetător; Ion C. Moisil, conf. univ.; Alice Negoescu, prof. Ion C. Petrea, conf. univ.; Victor Sahini, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); Elena Teodoru, prof.

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

Seria A

Anul X, nr. 5 mai 1973

BIBLIOTECA „ASTRA" SIBIU

LA CENTENARUL NAŞTERII SAVANTULUI PETRU BOGDAN (1873—1944)

Prof. univ. *N. CALINICENCO*, Iaşi şi Acad. *TH. V. IONESCU*, Bucureşti

Acum 100 de ani, la 3 februarie 1873, în satul Cozmeşti jud. Iaşi, s-a născut **Petru Bogdan**, unul din marii profesori, care a pus bazele ştiinţei „Chimiei fizice" din ţara noastră. Urmează şcoala primară din satul său şi la Tg. Frumos, apoi intră ca bursier la Liceul Naţional din Iaşi (1884—1891). După ce dă examenul de bacalaureat se înscrie la Universitatea din Iaşi, la secţia de Ştiinţe fizico-chimice. În anul 1897 ia licenţa, iar între timp este numit, în 1893, preparator la cabinetul de fizică al universităţii şi în 1894 asistent la laboratorul de chimie minerală, la profesorul Petru Poni.

În toamna anului 1898, îndemnat de P. Poni, candidează la o bursă „V. Adamachi" la Academie şi pleacă la Berlin, ca să studieze „chimia fizicală". Repartizat la Institutul de chimie, condus de Van't Hoff şi dirijat la secţia prof. Landolt, intră sub directa conducere a prof. H. Jahn, la o problemă din domeniul electrochimiei şi al soluţiilor. În anul 1901 trece examenul de doctorat în filozofie, cu specialitatea fizico-chimie, cu lucrarea: Ueber din Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen (Cercetări asupra numerelor de transport ale ionilor). Numerele de transport determinate de el: pentru K, (potasiu) găseşte 0,503 şi pentru Na (sodiu) 0,604, aşa cum sînt trecute în Landolt — Bärnstein Phyzikalishe — Chemische Tabellen, sub numele său (Berlin Springer 1912).

Doritor să-şi formeze o cît mai temeinică specializare, mai urmează cursurile de fizică şi chimie ale celebrilor profesori Van't Hoff, Emil Fischer, Bodenstein, Rassow ş. a. rămîne cîtva timp ca asistent privat la prof. H. Jahn, trece apoi, în anul 1902 la Universitatea din Leipzig, la prof. W. Ostwald, sub îndrumarea căruia începe o nouă serie de lucrări din domeniul electrochimiei. Era epoca cînd se verifica teoria lui Arrhenius şi legea diluţiei a lui Ostwald.

În admirabila carte Physical Chemistry a lui E.A. Moelwyn-Hughes (1961) se aminteşte de disputa între P. Bogdan şi Kohl Rausch (pag. 854) privind disocierea electroliţilor la diluţii foarte mari (λ_∞) şi se dă dreptate, după măsurători moderne, lui Petru Bogdan care a afirmat că totdeauna rămîne şi un număr de molecule nedisociate, în acord cu teoriile cuantice de astăzi şi înregistrările prin spectre Raman.

Este caracteristic stilul acestor şcoli ştiinţifice din care au ieşit cercetători originali şi novatori în ştiinţă şi care se remarcă printr-un democratism al cercetării, neţinîndu-se seamă de rang, de poziţie pe scara socială, ci numai de puterea de gîndire şi originalitatea muncii ştiinţifice.

Chiar W. Ostwald observa, că un savant ca să creeze o şcoală, trebuie să posede cîteva calităţi deosebite: să întrunească o intuiţie ştiinţi-

fică şi bogăţie de idei, odată cu un caracter puternic, avînd însuşiri organizatorice şi putînd să transmită entuziasmul său elevilor săi. Petru Bogdan, le avea.

Întors în ţară, în anul 1902, Petru Bogdan funcţionează ca profesor la Şcoala normală „V. Lupu", la Liceul Internat şi la Liceul Naţional, timp de 10 ani. Între anii 1905—1907, Petru Bogdan suplineşte catedra de Căldură şi Electricitate. Devenit docent în 1906, din 1910 ţine conferinţa de fizică experimentală la secţia Electrotehnică, atunci înfiinţată prin stăruinţa prof. Dragomir Hurmuzescu, iar în 1912 este numit conferenţiar definitiv la Chimie analitică.

Abia în anul 1915 i se creează o catedră de chimie fizică, prima din ţară, sub titlul de „chimie fizicală şi analitică", catedră pe care o conduce pînă în anul 1940, cînd este pensionat din oficiu, înainte de vreme. În paralel, Petru Bogdan a ocupat prin suplinire şi catedra de fizică, rămînînd pînă în anul 1926 suplinitorul catedrii de Optică, acustică şi fizică moleculară şi în acelaşi timp, între anii 1917—1925, a condus ca director şi Institutul Electrotehnic.

Ca să vină în ajutorul studenţilor Petru Bogdan, învingînd multe greutăţi postbelice, litografiază în anul 1919 cursul de chimie fizicală şi cursul de fizică experimentală.

În anul 1920 se tipăreşte, pe „hîrtie de război", o primă parte din acest curs : „Mecanica" şi „Introducere în studiul chimiei fizicale, partea I-a — Teoria Cinetică — ". În anul 1924 este tipărită în condiţii bune partea a II-a „Termodinamica", în anul 1928 partea a III-a Electrochimia şi ediţia a II-a a broşurii : „Analiza volumetrică", iar în anul 1929 partea a IV-a, „Radioactivitatea şi Structura materiei", şi se reeditează „Teoria cinetică". A mai tipărit, în anul 1935, trei manuale excelente de chimie pentru liceu.

Aceste cărţi au trecut din mînă în mînă şi au contribuit la formarea multor generaţii de chimişti din întreaga ţară şi chiar de peste hotare. Ele sînt scrise la un înalt nivel ştiinţific şi prezintă materia cu multă îndemînare, claritate în expunere şi măestrie didactică. Fiecare temă este expusă cu istoricul ei, cu teoria şi explicaţia ei matematică, cu descrierea instalaţiilor experimentale şi cu diverse aplicaţii numerice la problemele care sînt legate de practică. În aceste cărţi, Petru Bogdan a introdus şi demonstraţii originale, din dorinţa de a da fenomenelor explicaţii mai clare, mai abile, pentru o mai bună înţelegere a chimiei fizice, care se serveşte de multe abstracţii.

Catedra de chimie fizică funcţiona în trei odăiţe, cedate din spaţiul fizicii şi la început şi cu aparate împrumutate tot de la fizică. Acolo se executau lucrările practice de chimie analitică şi cele de chimie fizică. Mai tîrziu acolo au început să fie elaborate şi lucrări ştiinţifice, care pînă atunci se efectuau în laboratorul de chimie organică, de sub conducerea profesorului Atanasie Obrejia.

Acolo, în aceste trei odăiţe şi-a dus Pentu Bogdan bogata şi multipla sa activitate şi de acolo au ieşit mulţi doctori, care au ilustrat mai tîrziu ştiinţa românească, ca Radu Cernătescu, Alexandru Radu, Theodor V. Ionescu, D. Pană, Al. Cisman, Constantin Bordeianu, Adrian Mayer ş. a., învăţînd nu numai fizică sau chimie, ci şi ceva mai important pentru viaţă : dragostea de oameni, bunătatea şi cinstirea muncii. Aşa s-a născut la Universitatea din Iaşi încă o şcoală, cea a profesorului Petru Bogdan.

Prima școală științifică din lume a fost cea de chimie a lui Liebig, creeată în 1821. Deviza acestei școli era dată de cuvintele lui Liebig : „Trebuie să învățăm pe cei ce învață cum pot și cum trebuie să rezolve problemele științifice". Ca un factor determinant al nașterii acestei școli este întărirea influenței științei asupra producției, prin tehnică. Pînă în secolul al XIX-lea dezvoltarea științei și tehnicii mergea pe căi paralele și independente și chiar în acest secol, în afară de industria chimică și electrotehnică, celelalte industrii se dezvoltau pe baze empirice. A două școală ca importanță era cea de fizico-chimice de la Leipzig, a lui W. Ostwald și la această școală a făcut studiile sale și Petru Bogdan.

Petru Bogdan a fost un om al muncii, un om util și în același timp un om încîntător, care în viață a aplanat multe conflicte, a descrețit multe frunți, a secat multe lacrimi, a determinat succesul multor cariere.

În anul 1923, patru dintre licențiați, plecînd cu bursă pentru specializare la Nancy-Franța, au uimit pe profesorii de acolo cu buna lor pregătire.

Luînd în cercetare lucrările lui Petru Bogdan și recunoscîndu-le o înaltă valoare științifică, Universitatea din Nancy i-a conferit, în anul 1924, titlul de doctor honoris causa. În anul 1926 este ales membru al Academiei Române.

Toată activitatea sa organizatorică și socială a fost plină de dinamism, optimism și vioiciune. A fost rînd pe rînd director de cămin studențesc, decan al Facultății de Științe, rector al Universității ieșene, prorector în numeroase rînduri, membru al Senatului universitar, director al Școlii Normale superioare, etc. Avînd conștiința că starea de înapoiere economică a țării se datorește lipsei de îndrumare spre tehnică a tineretului, a folosit orice ocazie ca să arate că industrializarea țării este o nevoie urgentă și este singurul drum spre progres și civilizație. De aceea a luptat neobosit pentru înființarea de școli tehnice și pentru transformarea secțiilor de științe aplicate, de pe lîngă catedrele universității, în facultăți de sine stătătoare. El a fost mereu alături de cei care au cerut înființarea învățămîntului politehnic superior la Iași. Unul din coautori a propus și a impus la vremea aceea numele de „Gheorghe Asaki" pentru politehnica din Iași.

Tot ca activitate socială, Petru Bogdan a apărat și a ocrotit pe cei prigoniți pentru lupta pe care o duceau pentru progres și dreptate. A apărat pe studenții democrați și de multe ori i-a scăpat de sub arest prin autoritatea și tactul său. A fost adesea la procesele comuniștilor, ca martor al apărării, cum a fost cazul în procesul prof. P. Constantinescu-Iași și a studentului Timotei Marin. De asemenea a compărut în procesul din Dealul Spirii, și în multe alte ocazii s-a arătat ca avînd o atitudine fermă deomocratică.

Influența studiilor făcute la Berlin, cît și faptul că n-a avut mult timp un labortor utilat, precum și predisopziția sa spirituală, au contribuit la abandonarea cercetărilor experimetale, la trecerea sa către cercetări teoretice, în care dealtfel a lucrat cu un deosebit succes.

Opera științifică a lui Petru Bogdan se impune prin lucrări experimentale în domeniul soluțiilor și al electrochimiei. În teza sa de doctorat, din anul 1901, el determină mobilitatea ionilor în soluție, verificînd relația dintre numerele de transport și conductibilitatea soluțiilor de electroliți. În lucrările publicate între anii 1902—1911 caută să determine influența neelectroliților asupra proprietăților soluțiilor de electroliți; determină solubili-

tăți în sisteme cu mai mulți componenți și conductibilitatea soluțiilor apoase și electrice de acid clorhidric și acid azotic, la care constată abateri de la legea lui Ostwald.

Îndeosebi l-a preocupat structura stării lichide. În această direcție ajunge la rezultate recunoscute de știința de azi. În cercetările sale, el ajunge la concluzia că există asociații moleculare în lichide. În felul acesta determină o formulă mai simplă pentru relația Ramsay-Schields. Apoi pe două căi, atît pe cea cinetică cît și pe cea termodinamică, ajunge să dovedească că lichidele și gazele sînt structurate, avînd moleculele complexe, asociate.

Prima sa lucrare în această direcție a fost : Les liquides considéres comme formés des molecules complexes. (Ann. Sci. Univ. Iassy I. 7 p. 139 (1913).

Petru Bogdan a mai stabilit valoarea căldurii de evaporare prin măsurarea vitezei sunetelor într-un lichid. Această căldură de evaporar se calculează și în funcție de densitatea lichidului și densitatea vaporilor saturați. Ajunge la relații care permit evaluarea diametrului molecular, a tensiunii superficiale și a constantei dielectrice. Pe patru căi diferite a stabilit regula lui Stefan și pe două căi diferite expresii pentru căldura de evaporare. Diferite reguli, ca cele datorate lui Bakker, lui Mathias Cailletet, formula Dieterici, regula lui G. Longinescu sînt studiate de el în mod critic, cu dovezi numerice și experimentale ; legătura dintre căldura de evaporare ρ și viteza sunetului v, a fost pusă sub forma extrem de simplă $\sqrt{\rho}=v$. Fără îndoială dimensiunile expresiei $\sqrt{\rho}$ sînt ale unei viteze căci ρ este energia pe unitatea de masă, dar ceea ce este interesant este că relația se aplică lichidelor neasociate sau slab asociate cum ar fi eterul toluolul etc, dar nu se aplică la apă care din cauza structurii ei de dipol electric are o structură complexă; așa cum au arătat elevii săi, Th. V. Ionescu și Al. Cișman, experimental. Relația $v=\sqrt{\rho}$, este publicată în Bul. Soci. Sc. Acad. Roumaine, T 2,p.30 (1913—1914). De altfel, recent, cercetători indieni lucrînd cu ultrasunete au găsit empiric aceeași relație.

Multe demonstrații, date de el sînt citate în literatura de specialitate, cum ar fi volumele lui F. Foerster, C.V. Reichenberg, J. R. Partington, Arrhenius, Tabelele de constante Landolt-Börnstein, etc.

Petru Bogdan pe lîngă că a activat ca membru al Academiei Române, a mai făcut parte ca membru din : Societatea de Chimie din România, Societatea română de chimie din București, Société de Chimie Physique, Société de Chimie Industrielle, Comité de patronage des tabeles annuelles des constantes.

Legătura cu străinătatea a făcut-o Petru Bogdan și prin participarea activă la diferite conferințe și congrese internaționale de Chimie : București—Sinaia (1924), Varșovia (1927), Liège (1930), Lille, Paris (1933), Bruxelles, Roma (1938).

Petru Bogdan, împreună cu prietenii săi de studenție (G. Ibrăileanu, C. Stere, M. Carp ș. a.) a luat parte activă la înființarea revistei literare—științifice „Viața Românească" și a scris în ea multe articole, cronici și recenzii științifice. De asemenea a fost casier și cenzor al ei. Apoi a mai sprijinit, cu tot devotamentul său, revista științifică „V. Adamachi", scriind pentru ea articole de seamă și făcînd parte din comitetul ei de redacție.

În încheiere subliniem și bunătatea ce caracteriza pe profesorul Petru Bogdan. Mare iubitor al tineretului, a știut ca nimeni altul să-l apropie, să-l îndrumeze și să-i dea impuls pentru viață, pregătind în acest fel generația de mîine.

CONSULTAȚII PENTRU GRAD

STEREOCHIMIA-IZOMERIA CONFORMAȚIONALĂ

Conferențiar Dr. *DINU ZĂVOIANU*, Universitatea București

Studiul structurii spațiale a moleculelor organice și anorganice constituie obiectul stereochimiei, parte importantă a chimiei a cărei denumire derivă de la cuvîntul grecesc *stereos* = spațiu, solid.

Structura spațială, configurația moleculelor, este determinată de natura vectorială a legăturii covalente și din această cauză stereochimia își găsește largi aplicații în chimia organică, contribuind la dezvoltarea teoriei structurii chimice.

Stereochimia se ocupă cu probleme de izomerie sterică (stereoizomerie) și cu studiul relațiilor spațiale care apar în timpul unei reacții chimice între diferiți atomi sau grupe de atomi dintr-o moleculă precum și cu modul în care echilibrul chimic sau vitezele de reacție sînt influențate de aceste relații spațiale (efecte sterice).

Primele cercetări stereochimice au fost efectuate de către Louis Pasteur, rezultatele obținute conducîndu-l pe van't Hoff la emiterea ipotezei configurației tetraedrice a atomului de carbon.

Stereochimia a cunoscut o dezvoltare impresionantă, mai ales după anul 1940, cînd datorită metodelor fizice de cercetare s-a putut determina poziția pe care o ocupă în spațiu atomii diverselor molecule, distanțele dintre ei, distribuția densității electronice, unghiurile dintre valențe, deci geometria moleculei.

Stereochimia poate exista în două moduri: în starea fundamentală a moleculelor și în starea de reacție sau stereochimia dinamică.

Dintre tipurile de izomerie cunoscute, izomeria sterică prezintă un interes deosebit, apariția ei datorindu-se posibilităților diferite de aranjare a atomilor unei molecule în spațiul tridimensional, condiționată de orientarea spațială bine determinată a valențelor atomilor care intră în componența moleculei.

În cadrul stereochimiei combinațiilor carbonului se tratează despre izomeria conformațională (izomeria de rotație), izomeria optică și izomeria geometrică.

Izomeria conformațională (izomeria de rotație)

În tratarea izomeriei conformaționale vom întîlni frecvent noțiunile de *configurație* și *conformație*.

Prin configurație se înțelege un aranjament stabil, rigid, al atomilor care formează molecula unui compus organic oarecare, în spațiul tridimensional.

Prin conformație se înțelege un anumit aranjament geometric al atomilor unei molecule în spațiul tridimensional, momentan, și care apare în urma rotației limitate în jurul unei legături simple sau chiar a deformării unghiurilor de valență — dar fără ruperea legăturilor covalente.

Conform principiului rotației libere, prevăzut de stereochimia clasică, se consideră că atomii uniți printr-o legătură covalentă simplă se pot roti liber în jurul acesteia (fig. 1).

Cercetările efectuate cu ajutorul metodelor fizice moderne au arătat că și în cazul celor mai simple molecule rotația liberă este oarecum frînată în anumite poziții și astfel o substanță poate exista în forme geometrice în care atomii sau grupările de atomi au în spațiu poziții diferite într-o formă, comparativ cu cealaltă. Aceste forme geometrice diferite ale unei molecule sînt izomerii de rotație sau conformațîonali (izomeri sterici), care se transformă unul în celălalt în urma unei rotiri oarecum frînate, și nu sînt suficient de stabili pentru a putea fi separați.

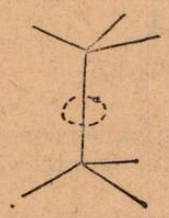


Fig. 1

Ținînd seama de cele de mai sus putem spune că molecula unui compus organic care se caracterizează printr-o anumită configurație, poate exista sub forma mai multor conformații.

În literatura de specialitate se mai întîlnește pentru izomerii de rotație, în afara denumirii de *conformație*, și denumirea de *constelație*.

Atît rezultatele teoretice date de termodinamica statistică cît și rezultatele experimentale obținute pe calea difracției electronice, difracției razelor X, determinării momentelor de dipol, spectrelor infraroșii și Raman, spectrelor de rezonanță magnetică nucleară, au condus la cîteva concluzii :

— Există conformații stabile caracterizate prin energie internă minimă și conformații nestabile caracterizate prin energie internă maximă.

— În conformațiile stabile interacția sterică între atomii care nu sînt legați direct unul de celălalt este minimă și repulsia electrostatică dintre electronii unei legături și dubletele electronice ale unor atomi este de asemenea minimă.

— Între confirmațiile posibile ale unei molecule există un echilibru deplasat în general spre o singură conformație, numită conformație privilegiată.

În mod curent izomerii de rotație cu stabilitate mai mare sînt denumiți *conformeri* sau *izomeri conformaționali*.

Studiul stabilităților relative ale acestor conformeri și al însușirilor fizice și chimice (în starea fundamentală, starea de tranziție și starea excitată) formează obiectul analizei conformaționale.

Izomeria conformațională în seria aciclică

Etanul. În molecula etanului toți atomii care satisfac valențele celor doi atomi de carbon fiind identici, în urma rotirii atomilor de carbon în jurul legăturii simple, pot apare două conformații deosebite (fig. 2).

În prima conformație, atomii de hidrogen se găsesc unul în fața celuilalt, în așa fel încît dacă se privește modelul moleculei de etan de-a lungul axei care unește cei doi atomi de carbon nu se observă decît cei

trei atomi de hidrogen din față, ceilalți trei fiind situați exact în spatele acestora. Această conformație poartă numele de conformație *eclipsată*.

În a doua conformație, obținută în urma unei rotiri cu 60° în jurul legăturii simple C_1-C_2, atomii de hidrogen nu mai sînt aranjați unul în direcția celuilalt; dacă se examinează modelul moleculei de etan de-a

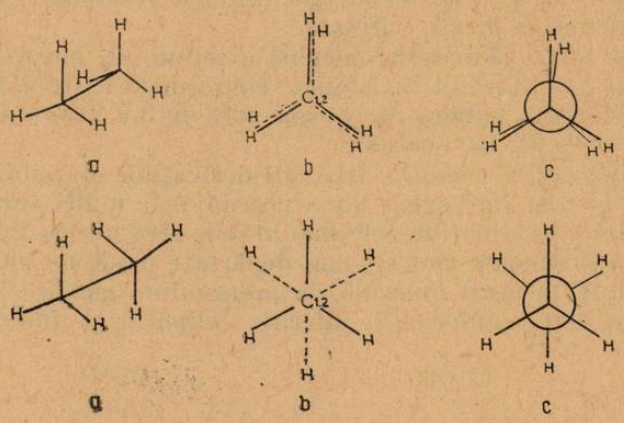


Fig. 2

lungul axei care unește cei doi atomi de carbon se pot observa toți atomii de hidrogen. Această conformație se numește *intercalată*.

Dacă se reprezintă grafic variația energiei potențiale a moleculei etanului în funcție de valoarea unghiului de rotație numit și unghi diedral sau de torsiune (fig. 3) se constată că în timpul unei rotații de 360° molecula trece prin trei conformații intercalate identice, și trei eclipsate

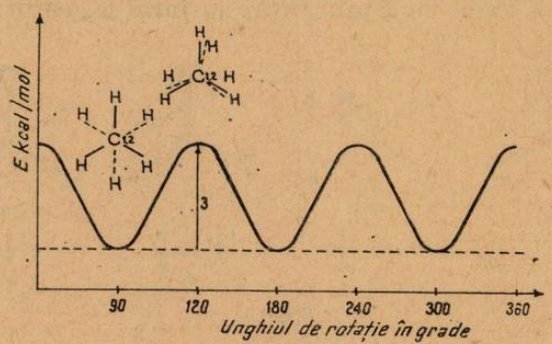


Fig 3.

identice, diferența de energie între forma intercalată și forma eclipsată fiind de 2,9—3 kcal/mol.

Conformația intercalată este mai stabilă decît cea eclipsată fiind mai săracă în energie potențială. Această stabilitate se datorește tocmai faptului că în conformația intercalată atomii de hidrogen legați de cei doi atomi de carbon se află la distanțe maxime între ei (repulsie mică). Conformația intercalată este o conformație privilegiată.

Bariera de energie de 2,9—3 kcal/mol se datorește respingerii care are loc între atomii de hidrogen cînd trec unul prin fața celuilalt în timpul rotației.

Practic etanul se găsește în conformația intercalată. Totuși la tempertura camerei, aproximativ 1% din numărul moleculelor de etan au un exces de energie față de energia medie a moleculelor gazului, ceea ce permite trecerea în forma eclipsată

În cazul derivaților perhalogenați ai etanului, hexafluor etanul și hexacloretanul s-a dovedit existența conformației stabile intercalate. Pentru hexafluoretan bariera de energie este de 3,9 kcal/mol, iar pentru hexacloretan este de 10 kcal/mol.

Derivați disubstituiți ai etanului. În cazul derivaților etanului se constată următoarele: pentru moleculele care posedă mai mulți substituenți cu volume diferite, conformațiile cele mai stabile sînt acelea în care grupările cele mai voluminoase sînt cît mai depărtate unele de altele.

De exemplu, în cazul moleculei dicloretanului simetric $CH_2Cl—CH_2Cl$ se disting cele două conformații diferite, eclipsată și intercalată. Din

Fig. 4

cauză că atomii care satisfac valențele atomilor de carbon nu mai sînt identici, în urma rotirii pot apare mai multe conformații eclipsate sau intercalate neidentice. Astfel sînt posibile două conformații eclipsate ale diclor etanului (fig. 4).

Observînd cu atenție conformația eclipsată *a)* se poate imagina că atomul de carbon notat cu 2 prin rotire în jurul legăturii simple cu 60°,

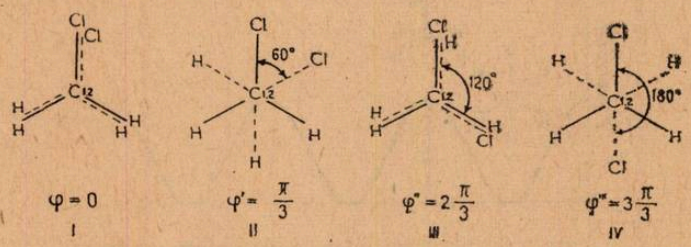


Fig. 5

în sensul acelor de ceasornic, conduce la un izomer de rotație care are o conformație intercalată (fig. 5 II). Dacă rotirea continuă ajungîndu-se la un unghi de rotație de 120 ° rezultă o conformație eclipsată III, iar la o rotație de 180° se obține o conformație intercalată IV, în care cei doi atomi de clor sînt depărtați la maxim.

Cele două conformații intercalate neechivalente, II și IV se numesc *sin* sau *gauche* și *anti* sau *trans*. Se observă că pentru izometrul sin unghiul de proiecție dintre cei doi atomi de clor este de 60 °, iar pentru izomerul anti unghiul de proiecție dintre cei doi atomi de clor este de 180 °.

Energia conformației sin este intermediară între energia conformației eclipsate III și energia conformației anti, datorită poziției pe care o au atomii de clor.

În spectrele infraroșii și Raman ale 1,2-dicloretanului și 1,2-dibrometanului s-au observat două spectre suprapuse, unul corespunzător formei sin și celălalt formei anti. La temperatură scăzută în stare solidă se obține un singur spectru corespunzător formei anti. Odată cu ridicarea temperaturii se observă apariția spectrului formei sin.

Prin difracție cu electroni s-a stabilit că 1,2-dicloretanul gazos este compus la 23 ° din 73% izomer anti și 27% izomer sin.

Comparîndu-se intensitățile în spectru ale benzilor izomerilor sin și anti s-a calculat o diferență de energie în cazul 1,2-dicloretanului de 1,1 kcal/mol și în cazul 1,2-dibrometanului o diferență de energie de 1,7 kcal/mol. Valoarea mai mare obținută în cazul derivatului dibromurat se explică prin repulsiile electrostatice mai mari datorite volumului atomic mai mare pentru brom decît pentru clor.

Prin determinarea momentelor de dipol ale unor derivați ai etanului, s-a constatat că scăderea temperturii conduce la scăderea momentelor de dipol, deci echilibrul se deplasează spre conformația anti care are un moment de dipol nul din cauza existenței în moleculă a unui centru de simetrie.

Prin cercetarea n-butanului cu ajutorul metodelor spectrale, s-a constatat că forma anti este conformația cea mai stabilă.

În fig. 6 este reprezentată variația energiei potențiale pentru molecula n-butanului.

Bariera de energie A, care poate avea valori cuprinse între 4,4 și 6,1 kcal/mol corespunde unei conformații eclipsate în care substituenții voluminoși se găsesc față în față, iar bariera de energie B, cu valoarea de

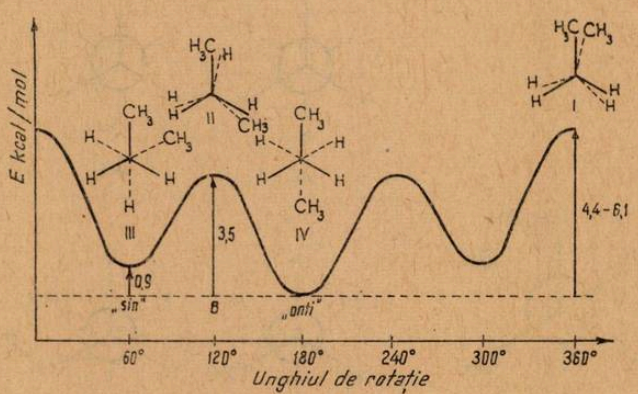


Fig. 6

3,5 kcal/mol, corespunde celeilalte forme eclipsate, în care gruparea $-CH_3$ are în față un atom de hidrogen.

Se mai observă că cele trei minime ale curbei nu sînt echivalente ca în cazul etanului. Unui unghi de rotație de 180° îi corespunde conformația intercalată anti, care este cea mai stabilă, deoarece grupările $-CH_3$ se găsesc plasate în spațiu la distanța maximă posibilă. Se mai observă că

cele două conformații intercalate corespund unui nivel energetic minim, una dintre ele fiind mai stabilă.

La temperatură joasă, n-butanul se găsește exclusiv în conformația intercalată anti, iar la temperatură mai ridicată echilibrul se deplasează spre forme sin. Bariera de energie între conformația sin și anti a n-butanului este de 0,9 kcal/mol.

Derivați tetrasubstituiți ai etanului. Vom examina cazul eritrozei și treozei,

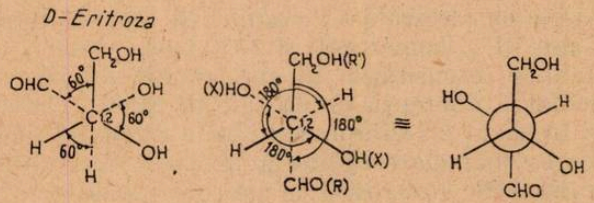
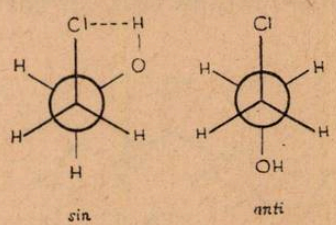


Fig. 7 D- eritroza

de la care derivă și numele conformațiilor intercalate respective, eritro și treo (fig. 7 și fig. 8).

Examinînd fig. 7 se observă că pentru un unghi de torsiune de 60° se obține o conformație intercalată în care substituenții de același fel au un unghi de proiecție de 60°, iar la un unghi de torsiune de 180 ° se obține o altă conformație intercalată, în care substituenții de același fel se găsesc la depărtarea maximă posibilă în spațiu, cu un unghi de proiecție de 180 °.

Pentru treoză, datorită faptului că cei doi atomi de carbon asimetrici au configurații identice, unghiurile de proiecție dintre substituenții de același fel în conformația intercalată stabilă sînt de 180 ° între o pereche



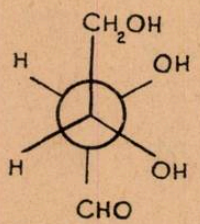


Fig. 8 D-treoza

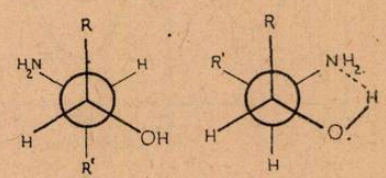


Fig. 9

de substituenți (cei mai voluminoși) și de 60 ° între celelalte două perechi (fig. 8).

Nu întotdeauna însă, sînt stabile conformațiile anti; în cazul cînd pot lua naștere legături de hidrogen, echilibrul este deplasat spre forma sin (de exemplu : etilen clorhidrina sau un alfa amino alcool) vezi fig. 9 și fig. 10

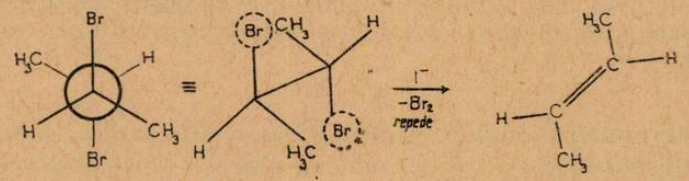
Influența izomeriei conformaționale asupra proprietăților fizice și chimice

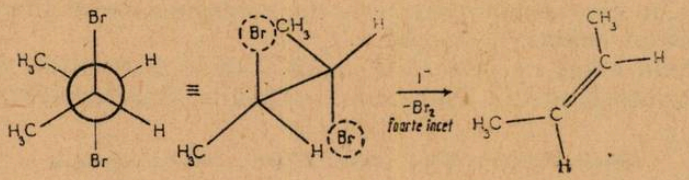
Atît însușirile fizice, cît și stabilitatea și reacționabilitatea chimică a diferitelor substanțe sînt influențate de conformația în care se găsește combinația respectivă.

Parametrii termodinamici ca entalpia, entropia, căldura specifică și căldura de formare, rezultatele obținute prin efectuarea spectrelor infraroșii și de rezonanță magnetică nucleară, momentele de dipol și datele furnizate de difracția electronilor și a razelor X, depind de existența substanței cercetate în anumite conformații, ceea ce conduce la folosirea tuturor acestor rezultate pentru stabilirea conformațiilor respective.

În legătură cu stabilitatea unor conformeri, se constată că formele eritro sînt mai stabile decît formele treo din cauza aranjării spațiale a substituenților (în conformerul eritro substituenții voluminoși sînt maxim depărtați unul de celălalt).

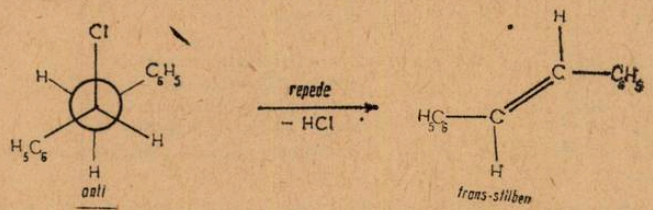
În ceea ce privește reacționabilitatea diferiților conformeri se poate da exemplul debromurării 2, 3—dibrombutanului (se elimină atomii care sînt în anti):





Un alt exemplu îl constituie eliminarea acidului clorhidric din molecula 1,2-difenil 1-clor etanului.

Din conformerul anti se va obține repede trans stilbenul sărac în



energie, deci stabil, iar din conformerul sin se va obține încet cis stilbenul bogat în energie, deci mai puțin stabil.

Viteza de obținere a izomerului cis și trans depinde de diferența de energie dintre stările de tranziție corespunzătoare celor două forme. Pentru trans stilben energia liberă de activare a stării de tranziție este mai mică, de unde și viteza de obținere mai mare.

CÎT DE MARE ESTE ATOMUL DE HIDROGEN EXCITAT?

Prof. dr. *GAVRIL, NIAC* Universitatea Craiova şi *ZSACÓ IOAN*, Universitatea Cluj*

1. Introducere

Într-o lucrare anterioară s-a discutat mărimea atomului de hidrogen în stare fundamentală şi forma orbitalei 1 s. S-a ajuns la concluzia că în cursul ciocnirilor cauzate de agitaţia termică la temperatura ordinară (circa 300 K), atomul de hidrogen se comportă ca o bilă elastică cu raza corespunzătoare unei sfere care conţine în interiorul ei 85% din sarcina norului electronic. Această rază de 1,2 Å sau de 2,3 $\cdot r_1$ (r_1 fiind prima rază Bohr) este o măsură a dimensiunilor atomului de hidrogen în stare fundamentală, corespunzînd unei raze efective [1].

Ce se întîmplă cu norul electronic la excitarea atomului şi cît de mare este întinderea în spaţiu a atomului în stările excitate? La această întrebare se va căuta un răspuns în lucrarea de faţă.

Excitarea nivelelor energetice superioare ale atomilor echivalează cu o dilatare a lor. În primă aproximaţie putem evalua această dilatare cu ajutorul modelului atomic al lui Bohr. Conform acestui model raza orbitei electronului pentru un atom excitat la nivelul n este dat de relaţia cunoscută

$$r = n^2 r_1 \tag{1}$$

unde n este numărul cuantic principal, iar r_1 prima rază Bohr, adică raza orbitei corespunzătoare stării fundamentale, avînd valoarea de 0,53Å.

În principiu n poate lua valori întregi de la 1 pînă la ∞, iar raza atomului excitat, asimilată cu raza orbitei, r, creşte foarte repede cu n, depăşind orice limită imaginabilă. Acest lucru reiese clar din datele tabelului Nr. 1, în care se dau razele orbitelor corespunzătoare diferitelor valori ale numărului cuantic principal n.

Modelul oferit de mecanica cuantică duce la rezultate similare. De dragul simplităţii se vor trata numai stările s. Spre deosebire de teoria

Tabelul Nr. 1

Razele orbitelor Bohr pentru diferite numere cuantice n

n	raza orbitei Bohr
1	0,53Å
10	53 Å
10^4	5,3 mm
$7{,}3 \cdot 10^6$	1 km
$5{,}9 \cdot 10^8$	(raza globului terestru)
$4{,}5 \cdot 10^9$	(raza orbitei lunare)
$8{,}9 \cdot 10^{10}$	(distanţa pămînt-soare)
$7{,}1 \cdot 10^{15}$	(raza galaxiei noastre)
$3{,}2 \cdot 10^{16}$	(distanţa pămînt-nebuloasa Andromeda)

lui Bohr, după care în stările s atomul are o *orbită* circulară plană, mecanica cuantică conduce la imaginea unei *orbitale* de simetrie sferică, norul electronic corespunzător neavînd o delimitare strictă. În stările s atomul de

* Autorii au fost stimulaţi şi ajutaţi la efectuarea acestei lucrări de Prof. dr. doc, *Ion Cădariu* de la Universitatea din Cluj şi de colectivul de fizică teoretică de la Universitatea din Craiova, în special de Prof. dr. *Olivîu Gherman*, Lector *Florea Uliu* şi Lector *Laszlo Meder*, cărora le aduc mulţumiri pe această cale.

hidrogen poate fi asimilat cu o sferă, pentru care nu se poate da însă o rază univoc determinată. Se pot calcula în schimb anumite mărimi, care servesc drept măsură a dimensiunilor atomului.

În stările s distanța medie $\bar{r}$ a electronului de nucleu este după mecanica cuantică [2].

$$\bar{r} = 1{,}5\, n^2 r_1 \tag{2}$$

aici r_1 are semnificația distanței la care densitatea radială de sarcină a norului 1 s are valoare maximă [1].

În aceste stări funcția proprie se reduce la funcția radială:

$$\psi = \mathrm{R}_n^1(\rho) = \mathrm{N}_n e^{-\frac{\rho}{2}} L_n^1(\rho) \tag{3}$$

în care N_n este un factor de normare, ρ are semnificația:

$$\rho = \frac{2r}{nr_1} \tag{4}$$

$L_n^1(\rho)$ reprezintă polinomul asociat al lui Laguerre pentru stările s, definit de relația:

$$L_n^1(\rho) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} L_n(\rho) \tag{5}$$

$L_n(\rho)$ fiind polinomul Laguerre simplu [3]:

$$L_n(\rho) = e^{\rho} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\rho^n}(\rho^n e^{-\rho}) \tag{6}$$

Folosind relațiile (5) și (6) funcția (3) poate fi scrisă sub forma:

$$\psi = \mathrm{N} \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} (-1)^i (C_{nn}^i)^2\, i!\, (n-1) \rho^{n-i-1} e^{-\rho} \tag{7}$$

Notînd cu $\mathrm{d}P$ probabilitatea elementară de a găsi electronul într-un volum $\mathrm{d}\tau$, este valabilă relația:

$$\mathrm{d}P = \psi^2 \mathrm{d}\tau \tag{8}$$

ψ^2 fiind o densitate de probabilitate. Considerînd un strat de sferă de rază r și de grosime $\mathrm{d}r$ drept volum elementar, relația precedentă (8) ia forma:

$$\mathrm{d}P = 4\pi r^2 \psi^2 \mathrm{d}r \tag{9}$$

și coficientul lui $\mathrm{d}r$ se numește *densitate de probabilitate radială*. În starea cu numărul cuantic n această densitate de probabilitate radială are n maxime. Poziția acestor maxime poate fi aflată anulînd derivata în raport cu variabila ρ a funcției:

$$\varphi = \rho^2 \psi^2 \tag{10}$$

Folosind relațiile (3), (5) și (6) condiția de maxim poate fi scrisă sub forma:

$$\left[(2+\rho)\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\rho^n} + (3\rho+2)\frac{\mathrm{d}^{n+1}}{\mathrm{d}\rho^{n+1}} + 2\rho\frac{\mathrm{d}^{n+2}}{\mathrm{d}\rho^{n+2}}\right](\rho^n e^{-\rho}) = 0 \tag{11}$$

care ne conduce la ecuația:

$$(-1)^{n+1}\rho^n + \sum_{i=0}^{n-1} (-1)^{n+1-i} \frac{n+i}{n} (C_n^i)^2\, i!\, \rho^{n-i} - 2n! = 0 \tag{12}$$

Cele n rădăcini ale ecuației (12) dau poziția celor n maxime, după cum sugerează fig. 1 pentru $n = 4$.
De fapt densitatea de probabilitate radială are și $n - 1$ minime egale cu zero în punctele în care se anulează și funcția ψ. La deducerea formule-

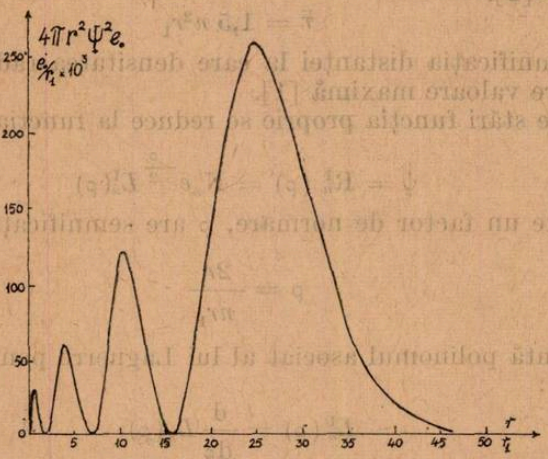


Fig. 1. Dependența densității radiale de sarcină a norului electronic $4\pi\psi^2 r^2$ de distanța de nucleu r, pentru $n = 4$. (ordonata în unități de sarcină elementraă, abscisa în unități r_1).

lor (11) și (12) s-a făcut însă o simplificare a ecuației cu ψ și astfel rădăcinile rămase corespund maximelor.

Dat fiind că în starea fundamentală a atomului de hidrogen datele conduc la o rază aproximativ egală cu raza sferei în interiorul căreia probabilitatea de a găsi electronul este $P = 0{,}85$ [1], prezintă un interes calculul acestei raze și pentru stările s excitate. Ea poate fi calculată prin integrarea ecuației (9) între limitele 0 și r și egalarea acestei integrale cu 0,85. Folosind pentru ψ expresia dată de relația (7) și ținînd cont de faptul că:

$$\int \rho^n e^{-\rho} d\rho \cong \sum_{i=0}^{n} \frac{n!}{i!} \rho^i e^{-\rho} \tag{13}$$

se ajunge la următoarea expresie:

$$P = 1 - \frac{1}{2\,(n!)^2} \left\{ \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^{n-1} (C_n^i)^4 (i!)^2 (n-1)^2 \sum_{k=0}^{2(n-i)} \frac{[2\,(n-i)]!}{k!} \rho^k + \right.$$

$$\left. + \frac{2}{n^2} \sum_{i<j}^{n-1} (-1)^{i+j} (C_n^i)^2 i!\, j!\, (n-i)(n-j) \sum_{k=0}^{2(n-i-j)} \frac{(2n-i-j)!}{k!} \rho^k \right\} e^{-\rho} \tag{14}$$

În tabelul Nr. 2 se dau pentru cîteva numere cuantice principale n următoarele valori: raza Bohr, r_B, calculată după relația (1), distanța medie a electronului s, $\bar{r}$, calculată din relația (2), poziția ultimului maxim al probabilității radiale, r_{max}, raza sferei în interiorul căreia $P = 0{,}85$, $r_{0,85}$, toate în unități r_1, iar în ultimele două coloane raportul dintre r_{max}, respectiv $r_{0,85}$ și și raza Bohr, r_B. Valoarea lui r_{max} s-a determinat cu ajuto-

rul ecuației (12), scriind-o pentru n corespunzător și determinînd valoarea maximă a lui ρ pentru care ea se anulează. În acest scop s-a procedat prin încercări succesive. Pentru a afla $r_{0.85}$ s-au calculat coeficienții lui ρ^m folosind ecuația (14), s-a calculat P pentru diferite valori și s-a determinat $r_{0.85}$ prin interpolare grafică. Fiind necesar calculul a $2\,n^2 + 3n - 2$ coeficienți, care variază între 1 și $2\,(n!)^2$, aceste calcule nu s-au mai efectuat pentru $n = 22$ și $n = 100$.

Din datele acestui tabel rezultă că r_{max} coincide cu raza Bohr numai pentru $n = 1$, pentru n crescător raportul celor două raze manifestă o

Tabel nr. 2

Raza Bohr (r_B), raza medie ($\bar{r}$), distanța ultimului maxim al densității radiale (r_{max}) și raza sferei care cuprinde 85% din sarcina norului electronic pentru cîteva numere cuantice n. (În unități r_1)

n	r_B	$\bar{r}$	r_{max}	$r_{0,85}$	$\frac{r_{max}}{r_B}$	$\frac{r_{0,85}}{r_B}$
1	1	1,5	1	2,35	1	2,35
2	4	6	5,236	8,40	1,309	2,10
3	9	14,5	13,065	18,27	1,452	2,03
4	16	24	24,62	31,84	1,539	1,99
.						
.						
.						
10	100	150	200	194	2,000	1,94
.						
.						
.						
22	184	726	1 254		2,591	
.						
.						
.						
100	10 000	15 000	50 650		5,065	

tendință de creștere din ce în ce mai pronunțată. Distanța $r_{0.85}$ este de 2,3 ori mai mare decît r_B pentru $n = 1$, dar raportul lor descrește foarte lent. La valori mici ale lui n cel mai îndepărtat maxim al probabilității radiale se află în interiorul sferei care cuprinde 85% din sarcină ($r_{max} < r_{0.85}$). La $n = 10$ maximul probabilității radiale se află deja în afara acestei sfere.

Dacă la definirea razei efective a atomului excitat criteriul găsit la atomul neexcitat și anume cuprinderea în interiorul sferei cu această rază a 85% din sarcina norului electronic rămîne valabil, atunci pe baza datelor de mai sus, atomul de hidrogen poate fi asimilat în stările s, cu o sferă, avînd însă o rază sensibil mai mare decît raza Bohr, nu numai în starea fundamentală, ci și în stările excitate. După cum se vede în tabelul Nr. 2, dacă n nu este prea mare, raza atomului se poate aproxima prin dublul razei Bohr, adică prin $2\,n^2 r_1$. Dacă n este mare, probabil ar trebui să se admită o rază efectivă și mai mare, dar dat fiind că în cele ce urmează se va căuta limita superioară pe care o poate atinge n, fără destrămarea atomului, el se va asimila peste tot cu o sferă de rază $2r_B$, raționamentele fiind valabile și în eventualitatea că raza efectivă este mai mare.

2. Informații experimentale

Este relativ ușor de a realiza experiențe de ciocnire cu un gaz în care atomii sau moleculele de hidrogen sînt în stare fundamentală. Se poate studia astfel viscozitatea, conductibilitatea termică, difuziunea, sau se poate urmări difuzia atomilor de hidrogen în fascicule încrucișate, toate aceste experiențe servind în mod nemijlocit la determinarea razei efective a atomilor sau moleculelor. Nu se pot realiza însă la fel de ușor experiențe similare cu atomi excitați la un anumit nivel bine determinat de energie.

După cum s-a văzut mai sus excitarea unui atom corespunde expansiunii norului electronic. Se poate deci presupune că această „dilatare" a atomului are loc pînă cînd norul interferează sensibil cu atomii vecini (sau moleculele vecine), adică în limitele liberului parcurs mijlociu la presiunea dată. În clipa în care în norul electronic excitat pătrunde un nucleu vecin, va fi favorizată extragerea prematură a electronului, adică ionizarea atomului. Electronul care va fi captat de atomul ionizat, va putea avea la rîndul lui orice energie. Acest lucru trebuie să se manifeste în spectrul atomic de emisie prin deplasarea sau estomparea limitei seriei spectrale, de unde începe spectrul continuu. Deci numărul de linii distincte înaintea apariției domeniului continuu al spectrului va fi limitat și ar putea să indice numărul cuantic n maxim, pînă la care se păstrează încă edificiul atomic în condițiile date. Acest număr n este funcție de presiune. Cu cît presiunea este mai mică, cu atît atomul se poate dilata mai mult fără a întîlni o moleculă vecină, adică n va putea fi mai mare și deci și numărul de linii care se pot distinge în spectru va fi mai mare. Într-adevăr se constată că limita seriei — de exemplu limita seriei Balmer — se poate calcula foarte precis din primele linii sectrale determinate experimental, dar nu poate fi determinată experimental direct cu aceeași precizie, deoarece ea apare ștearsă. Mai mult decît atît, numărul liniilor care se pot identifica spectroscopic în surse de lumină terestre (cum ar fi tuburile Geissler) este doar de 22, în timp ce în surse cosmice s-au putut identifica vreo 45 de linii bine delimitate [3]. Este clar că nu e vorba de o imperfecțiune a aparaturii spectrale, ci de o proprietate a însăși surselor de lumină.

Calitativ, numărul de linii observat experimental ar putea fi explicat prin presupunerea enunțată mai sus, conform căreia limitarea expansiunii atomului ar fi legată de liberul parcurs mijlociu. Dar mai pot fi și alte cauze care provoacă ștergerea limitei la care începe spectrul continuu. Acestea se pot împărți în ansamblu în două categorii: a) cauze care provoacă lărgirea liniilor spectrale și duc la contopirea lor; b) cauze care provoacă ionizarea prematură a atomului.

3. Contopirea liniilor spetrale

Cauzele care produc contopirea liniilor spectrale sînt: lărgimea naturală a liniilor spectrale, efectul Doppler și reducerea vieții medii a stării excitate, prin ciocniri cu alte molecule.

Lărgimea naturală a liniilor spectrale se calculează cu ajutorul relației de incertitudine a lui Heisenberg:

$$\Delta E \Delta t = hc \Delta \lambda^{-1} \Delta t \geqslant h \qquad (15)$$

Luînd pentru viaţa medie a stării excitate $\Delta t = 10^{-8}$ s, după înlocuirea constantelor rezultă:

$$\Delta\lambda^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$$

Dacă acum se admite că două linii s-au contopit cînd distanţa dintre maximele lor este egală cu lărgimea naturală a liniilor, atunci luînd în ajutor formula lui Balmer şi punînd $\lambda^{-1} = \Delta\lambda^{-1}$, se obţine:

$$\Delta\lambda^{-1} = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right) \tag{16}$$

sau după rezolvarea parantezei şi aproximînd $n^2(n+1)^2 \approx n^4$ şi $2n + 1 \approx 2n$:

$$\Delta\lambda^{-1} = \frac{2R}{n^3} = 5 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^{-1} \tag{17}$$

De aici se poate afla n_i maxim la care două linii vecine s-ar mai putea distinge, dacă n-ar fi alte cauze ale contopirii lor, decît lărgimea lor naturală. Se găseşte că începînd de la $n_i = 700$, liniile se contopesc.

Efectul Doppler duce la lărgirea liniilor spectrale dincolo de limita lor naturală şi poate cauza o contopire a liniilor la valori ale lui n şi mai mici [4].

Atomii care în cursul emisiei, datorită agitaţiei trmice, se mişcă spre observator, vor emite radiaţii cu lungimea de undă mai scurtă, iar cei care se îndepărtează de observator, radiaţii cu lungimea de undă mai lungă. De aici o lărgire a liniilor spectrale, care se poate calcula cu relaţia

$$\Delta\lambda = 7{,}18 \cdot 10^{-7}\lambda\sqrt{\frac{T}{M}}\,\text{Å} \tag{18}$$

T fiind temeperatura Kelvin şi M masa moleculară în u.a.m. În cazul liniilor superioare din seria Balmer, din formula (18) rezultă la temperatura camerei (300°K) pentru lărgimea unei linii $\Delta\lambda \approx 5 \cdot 10^{-2}$Å.

Procedînd la fel ca şi în cazul lărgimii naturale a liniilor, se calculează pentru cea mai mare valoare a lui n, la care două linii vecine mai sînt distincte, $n_0 \approx 84$

Din valorile maxime ale lui n_0 astfel calculate se vede că nici efectul Doppler, şi cu atît mai puţin lărgimea naturală a liniilor spectrale nu pot fi răspunzătoare de numărul redus de linii observate. Ambele cauze ale contopirii analizate nu îşi au originea în interacţiunea cu alţi atomi sau molecule.

Reducerea vieti medii a stării excitate se poate face prin ciocniri cu alte molecule. Dacă intervalul dintre două ciocniri consecutive egalează sau este mai scurt decît viaţa medie naturală a stării excitate vom asista la o lărgire a liniilor conform relaţiei de incertitudine amintită mai sus (15). Durata dintre două ciocniri este dată de teoria cinetică, prin valoarea reciprocă a numărului mediu de ciocniri suferite de o moleculă pe secundă:

$$z = \sqrt{2}\pi(r + 2r_1)^2\,\overline{u}N \tag{19}$$

unde $\sqrt{2}\overline{u}$ este viteza medie relativă a moleculelor, $r + 2r_1$ — distanţa dintre centrul atomului excitat (de rază r) şi centrul moleculei neexcitate cu care se ciocneşte ($2r_1$), iar N numărul de molecule (atomi) pe cm³. După înlocuirea lui r cu $n^2 \cdot 2r_1$ se obţine:

$$z = \sqrt{2}\pi(2n^2 + 2)^2 r_1^2\,\overline{u}N \tag{20}$$

Durata dintre cele două ciocniri şi deci viaţa medie a stării excitate va fi:

$$\Delta t = \frac{1}{z}$$

De aici, folosind relaţia (15), după înlocuirea vitezei medii cu:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}} \tag{21}$$

şi introducerea presiunii prin $p = NkT$, se obţine ecuaţia aproximativă (T în K şi p în At):

$$(n_c + 1)^2 n_c (2n_c^2 + 2)^2 \approx 4n_c^7 \approx 4{,}271 \cdot 10^6 \frac{\sqrt{T}}{p} \tag{22}$$

sau dacă se scoate explicit n_c:

$$n_c = \sqrt[7]{\frac{4{,}271}{4} 10^6 \frac{\sqrt{T}}{p}} \tag{23}$$

Valorile calculate ale numărului cuantic n maxim, limitat de reducerea vieţii medii a stării excitate prin ciocniri $-n_c-$ sînt redate în tabelul Nr. 3, la diferite presiuni şi temperatura de 300° K.

Tabelul nr. 3

Numărul cuantic principal maxim admis de lărgimea naturală a liniilor (n_l), de efectul Doppler (n), de ciocnirea cu alte molecule (n_l şi n_c).

N molecule/cm²	p atm (300 K)	n_l	$2r_B$	n_c
10^{19}	1	4	16 Å	10
10^{18}	10^{-1}	6	36 Å	15
10^{17}	10^{-2}	9	81 Å	21
10^{16}	10^{-3}	14	196 Å	29
10^{15}	10^{-4}	20	400 Å	40
10^{14}	10^{-5}	30	0,1 μm	56
10^{13}	10^{-6}	44	0,2 μm	78
10^{12}	10^{-7}	65	0,42 μm	109
10^{11}	10^{-8}	95	0,9 μm	150
10^{10}	10^{-9}	140	1,96 μm	209
10^{9}	10^{-10}	206	4,2 μm	290
10^{6}	10^{-13}	1000	0,1 mm	
3	10^{-19}	10000	1 cm	

($n_I = 700$; $n_D = 84$; $T = 300$ K)

Ionizarea prematură a atomului

După cum s-a amintit în introducere, ionizarea prematură a atomului se poate datora tot interacţiunii cu atomii vecini în cursul ciocnirilor. Dacă expansiunea atomului ca urmare a excitării devine atît de însemnată, încît electronul intră în cîmpul de forţă al altor atomi, poate avea loc ionizarea. Conform acestei presupuneri excitarea se poate produce pînă

cînd raza efectivă a norului electronic excitat atinge liberul parcurs mediu dintre două ciocniri consecutive.

Liberul parcurs mediu l este dat de raportul dintre viteza medie $\bar{u}$ și numărul ciocnirilor suferite într-o secundă, z :

$$l = \frac{\bar{u}}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi(2n^2+2)^2 r_1^2 N} \approx \frac{1}{4\sqrt{2}\pi n^4 r_1^2 N} \tag{24}$$

dacă se folosește valoarea lui z din ecuația (20). Punînd $l = 2n_l^2 r_1$, se obține n_l ca o funcție de numărul de molecule pe cm², N.

$$n_l^6 \approx \frac{4 \cdot 10^{22}}{N} \tag{25}$$

Înlocuind pe N cu raportul dintre numărul lui Avogadro și volumul ocupat de un mol de gaz în cm³ :

$$N = \frac{6{,}023 \cdot 10^{23}}{V} \tag{26}$$

și ținînd seama de valoarea lui $V = \frac{22415 \cdot T}{273 \cdot p}$, se obține :

$$N = \frac{6{,}023 \cdot 10^{23} \cdot 273 \cdot p}{22415 \cdot T} \tag{27}$$

Egalînd pe l cu raza atomului excitat : $l = 2n^2 r_1$, se calculează numărul cuantic maxim admis de limitarea expansiunii prin liberul parcurs mediu, n_l. Valorile calculate astfel cu formula :

$$n_l^6 \approx 25{,}7 \frac{T}{p} \cdot \frac{^\circ\mathrm{K}}{\mathrm{At}} \tag{28}$$

s-au trecut de asemenea în tabelul Nr. 3, pentru a permite comparații.

Concluzii

Analizînd cauzele care pot duce la ștergerea spectrului de linii al hidrogenului, cea care se manifestă la cele mai mici valori ale lui n este limitarea dimensiunilor atomului excitat prin ciocnirea cu moleculele vecine, ceea ce duce la ionizarea înainte de vreme a atomului. De aici, imposibilitatea de a detecta mai mult de circa 22 linii spectrale din seria Balmer în surse terestre, poate fi considerat un fapt experimental, care arată că în gaze la presiunea din tuburile de descărcare, atomul de hidrogen excitat nu poate depăși dimensiunile corespunzătoare unui număr cuantic de aproximativ $n = 23$, adică raza efectivă a atomului nu poate fi mai mare de vreo 300 Å. Pe măsură ce presiunea scade, liberul parcurs mediu crește și n_l crește de asemenea.

La presiuni de ordinul a 10^{-10} atmosfere, ca cele din unele surse cosmice, liberul parcurs mijlociu admite un n_l de circa 200, ceea ce ar corespunde unei măriri și micșorări a volumului în cursul excitării cu 12 ordine de mărime. Dar la astfel de presiuni apare ca factor care limitează

numărul de linii distincte a spectrului lărgirea liniilor prin efect Doppler, astfel că numărul de linii decelabile din spectru nu mai este o măsură a dimensiunilor atomului excitat.

În ce privește numărul de linii decelabile, acesta va crește cu scăderea presiunii, pînă pe la $n = 80$, unde începe să se manifeste efectul Doppler. Invers, pînă la 80 de linii decelabile, numărul n_l poate servi pentru aprecierea presiunii în sursa emițătoare. Dacă pentru sursele terestre determinarea presiunii se poate face direct, pentru cele extraterestre utilizarea unor aparate spectrale cu mare putere de rezoluție poate servi la determinarea presiunii. Raționamente similare se pot construi și pentru spectrul altor gaze. Admițînd că nu puterea de rezoluție slabă a aparatelor spectrale a determinat numărul de 45 de linii observate în spectrul hidrogenului din sursele cosmice studiate, se poate afirma că acele surse au avut o presiune de circa 10^{-6} atmosfere (la $T=300°K$), ceea ce corespunde la 10^{13} molecule pe cm^3. Față de vidul cosmic, de 3 particule pe cm^3, sursele studiate au avut o densitate considerabilă.

Tentația de a admite prin extrapolare că în condițiile întîlnite în laborator — sau chiar în vidul cosmic — atomul de hidrogen s-ar putea dilata fără limită, este frînată de faptul că nu pot exista atomi izolați, iar datorită apropierii tot mai pronunțate a nivelelor de energie între ele de o parte și de limita de ionizare de alta, pe măsura creșterii lui n, legătura electronului cu nucleul devine tot mai slabă, apartenența lui la acel nucleu se șterge tot mai mult, iar tratarea unui astfel de electron se poate face la fel de bine prin modelul particulei în cutie, dimensiunile cutiei fiind dictate de ciocnirea cu alți atomi.

BIBLIOGRAFIE

[1] *G. Niac*, Rev. de fizică și chimie, Seria A Vol. VIII (1971) pag. 166.
[2] *E.V.Spolski*, Fizica atomică, vol. II, Ed. tehnică, București, 1953, pg. 90; *Linus Pauling*, chimie generală Ed. Științifică, București, 1972, pag. 128.
[3] *I. Cădariu*, Chimie fizică, vol. I, Ed. tehnică, București, 1969, pg. 158
[4] *F.A. Korolev*, Spectroscopia visokoi razreșaiușcii sili, Gosudarstvennoe izd. tehniko-teoret. lit., Moskva, 1953, pg. 169.

PRINCIPALELE APLICAȚII PRACTICE ALE PROPRIETĂȚILOR DE ABSORBȚIE ALE SEMICONDUCTORILOR

Prof. *BRÎNZAN ION*,* Petrila.

Proprietățile optice ale unui corp reprezintă un ansamblu de fenomene caracteristice care se produc la interacțiunea acestuia cu undele luminoase (fotoni). Absorbția radiației în solide se face prin excitarea electronilor și a fononilor (cvasiparticule asociate oscilațiilor unei rețele cristaline) și prin interacțiuni eletron-fonon. În semiconductori, principalele mecanisme de absorbție sînt:

a) tranzițiile electronice din banda de valență peste banda interzisă, în banda de conducție. Acestea pot fi: directe (verticale), fără intervenția fononilor și indirecte, cu participarea unuia sau a mai multor fononi

* Liceul de cultură generală.

Absorbția datorită acestor tranziții are forma unui prag bine conturat. Cînd enrgia fotonului este mai mică decît lățimea zonei interzise $h\nu < \Delta E$, el nu poate ridica electronul din banda de valență în banda de conducție. Absorbția începe la $h\nu = \Delta E$ și ea crește apreciabil formînd așanumitul prag (limită) principal de absorbție, situat la majoritatea semiconductorilor în infraroșu apropiat. Studiul formei spectrale a pragului dă informații prețioase atît asupra formei benzilor de energie, cît și asupra valorii parametrului ΔE.

b) tranzițiile electronice dintre stările aceleași benzi, care se pot face cu sau fără interacțiune cu fononi. Ele au loc la energii ale fotonului mai mici decît lățimea zonei interzise. Deoarece în banda de conducție se găsesc relativ puțini electroni care să fie excitați, iar în banda de valență sînt relativ puține goluri sau stări libere pe care să poată fi excitați electronii, absorbția intrabandă și absorbția pe purtători liberi sînt slabe în raport cu absorbția interbandă. La unii semiconductori importanți ca de exemplu germaniul, studiul tranzițiilor optice în banda de valență a permis stabilirea formei acestei benzi, care este degenerată și formată din trei subbenzi. Absorbția datorită tranzițiilor optice între subbenzi se numește absorbție intrabandă.

c) tranzițiile electronice pe și de pe nivelele localizate (impurități, defecte) din interiorul zonei interzise. Absorbția datorită acestor tranziții furnizează date asupra densității și adîncimii energetice a nivelelor localizate în banda interzisă.

d) tranzițiile dintre diferite stări de vibrație a rețelei cristalului. Studiul absorbției pe aceste tranziții furnizează date despre spectrul de vibrație al rețelei.

Coeficientul de absorbție datorită acestor tranziții reprezintă raportul dintre energia absorbită (pe secundă în unitate de volum) și energia incidentă (pe unitatea de suprafață într-o secundă).

$$\alpha = \frac{A \text{ (energ. absorbită/m}^3\text{s)}}{I \text{ (energ. incidentă/m}^2\text{s)}}$$

Studiul experimental și teoretic al proprietăților optice ale semiconductorilor este un bun instrument pentru cercetarea structurii lor electronice și pentru realizarea unor aplicații practice, deopotrivă științifice și tehnice, foarte prețioase.

Importanța teoretică constă în aceea că ele aduc informații prețioase asupra structurii de benzi a semiconductorilor, a cărei cunoaștere este esențială (în special a regiunilor situate în imediata vecinătate a limitelor benzii interzise ce separă banda de valență de cea de conducție), cît și în faptul că permit determinarea unor parametri fizici, cum sînt lățimea benzii interzise, masa efectivă, mobilități, etc.

Aplicațiile practice ale proprietăților de absorbție ale semiconductorilor sînt multiple și importante. Limita principală de absorbție permite folosirea semiconductorilor ca filtre de absorbție pentru infraroșu, de exemplu pentru întreruperea radiației difuzate de lungime de undă mică în spectroscopia de infraroșu. Pe lîngă pragul fundamental, cel mai mare rol îl joacă absorbția pe purtători liberi, căci cu ajutorul modulației con-

centrate a purtătorilor, prin injecție sau efect fotoelectric, se pot realiza modulatori de radiații infraroșii cu constante de timp pînă la microsecunde, care își găsesc aplicații în telecomunicații.

Absorbția prezintă o metodă de analiză nedistructivă pentru acei care se ocupă cu prepararea semiconductorilor, permițînd determinarea nivelului și felului dopării, timpului de viață.

Cum în cazul conducției intrinseci absorbția pe purtători liberi crește cu temperatura, fenomenul se poate folosi în realizarea unor termometre optice de contact. Pe de altă parte, indicele de refracție în domeniul de transparență face din semiconductori materiale potrivite pentru lentile de infraroșu cu aberații cromatice aproape nule.

Valorile în general mari ale indicilor de refracție conduc la raze de curbură mari ale lentilelor și astfel la micșorarea aberației de apertură și la micșorarea consumului de material față de alte materiale, la convergență egală. Lentilele din semiconductori sînt mai puțin sensibile la influența atmosferei, de exemplu umiditate, decît materialele clasice (halogenuri alcaline);

— Valoarea mare a indicelui de refracție n, duce la posibilitatea folosirii semiconductorilor ca plăci divizoare de radiație fără absorbție proprie (oglinzi dielectrice). Din același motiv — n mare și constant — semiconductorii se pot folosi ca polarizatori de reflexie pentru optica de infraroșu. Astăzi se realizează polarizatori cu indice de refracție mai mare și pierderi de energie mai mici din alți semiconductori. Dacă se combină mai multe materiale semiconductoare, potrivit alese, cu unghiuri Brewster puțin diferite, și se așează în drumul unui fascicul convergent, gradul de polarizare se poate îmbunătăți. Semiconductorii se pot folosi ca polarizatori în transmisie sub forma unui *pachet* de plăci, compuse dintr-un număr mai mic de plăci la un grad de polarizare egal, față de alte materiale cu indice de refrație mai mic, ca de exemplu AgCl.

Cum la nivele de dopare mari purtătorii liberi influențează indicele de refracție, acesta poate fi făcut să varieze prin modularea densității purtătorilor liberi (prin injecție sau fotocurent). Astfel se poate produce o modulare a luminii, care duce fie la schimbarea factorului de reflexie, fie la schimbarea unghiului de reflexie total. Această modulație are față de modulația prin absorbție avantajul că sistemul preia foarte puțină energie din unda luminoasă.

Mersul factorului de reflexie în domeniul rezonanței plasmei, adică pragul absurd al reflexiei spre lungimi de undă mici, permite realizarea unor aplicații, în primul rînd filtre de reflexie. Combinînd cu merul invers al transmisiei în domeniu pragului fundamental la un alt semiconductor, se pot realiza filtre selective a căror acțiune este următoarea: este lăsată să treacă lumina vizibilă, iar radiația infraroșie este reflectată și focalizată din nou pe izvor, mărind randamentul luminos al acestuia.

PRINCIPIILE MECANICII CUNATICE

Doctorand *ION TÎRNOVEANU*, Constanța

1. Mecanica cuantică are ca scop descrierea fenomenelor care au loc la scară atomică. Scopul ei este să studieze ansamble statice de microparticule și să rezove trei probleme principale :

a) determinarea valorilor posibile ale mărimilor fizice ce caracterizează ansamblul statistic : b) determinarea probabilităților unei anumite valori a unei mărimi fizice, ce caracterizează ansamblul de microparticule. c) modul cum variază ansamblul statistic în funcție de timp.

În mecanica cuantică descrierea stării fizice a unui sistem (electron, atom, nucleu, moleculă, etc.) se face cu ajutorul unei funcții de undă ψ. Această funcție depinde de coordonatele sistemului sau a impulsurilor și de timp.

Mărimile fizice sînt mărimi reale, deci observabile. Fiecăreia din ele facem să-i corespundă un *operator*.

Prin operator vom înțelege un simbol care ne arată modul în care se asociază unei funcții dintr-o clasă, o altă funcție. În mecanica cuantică ne va interesa numai o anumită clasă de operatori și anume operatorii lineari și autoadjuncți sau hermitici.

Prin operator linear $\hat{L}$ se va înțelege operatorul care satisface următoarea relație :

$$\hat{L}[C_1\psi_1 + C_2\,\psi_2] = C_1\,\hat{L}\,\psi_1 + C_2\,\hat{L}\,\psi_2 \tag{1}$$

Operatorul $\hat{L}$ este hermitic sau autoadjunct dacă are loc egalitatea :

$$\int \psi_1^*\hat{L}\,\psi_2\,dx = \int \psi_2^*\,\hat{L}^*\,\psi_1\,dx \tag{2}$$

Să vedem care sînt principalii operatori care intervin în mecanica cuantică :

1. — Operatorii care caracterizează coordonatele carteziene x, y, z și timpul t, sînt însăși aceste variabile (operatori multiplicativi). 2. — Operatorii impulsurilor p_x, p_y, p_z sînt respectiv egali cu :

$$-ih\frac{\partial}{\partial x};\quad -ih\frac{\partial}{\partial y};\quad -ih\frac{\partial}{\partial z} \tag{3}$$

3. — Operatorul energiei totale pe care îl denumim hamiltonianul sistemului îl vom construi pornind de la expresia energiei totale. Să considerăm un punct material ce se mișcă într-un cîmp potențial $U\,(x,y,z)$, atunci expresia clasică a energiei totale este :

$$H = T + U = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + U = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{p_y^2}{2\mu} + \frac{p_z^2}{2\mu} + U\,(x, y, z,) \tag{4}$$

Prin înlocuirea mărimilor care intervin în (4), cu operatorii respectivi, obținem operatorul energiei totale.

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + U(x, y, z) \tag{5}$$

4. — Un alt operator care intervine foarte des în mecanica cuantică este operatorul momentului impulsului. Pentru a-l construi pornim de la expresia clasică $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$, în care înlocuim peste tot mărimile clasice cu operatorii impuls și coordonate.

$$\hat{\vec{M}} = \begin{vmatrix} \vec{l}_1 & \vec{l}_2 & \vec{l}_3 \\ x & y & z \\ -ih\frac{\partial}{\partial x} & -ih\frac{\partial}{\partial y} & -ih\frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} = \vec{l}_1 \hat{M}_x + \vec{l}_2 \hat{M}_y + \vec{l}_3 \hat{M}_z \qquad (6\text{ a})$$

unde :

$$M_x = ih\left(z\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial z}\right); \quad \hat{M}_y = ih\left(x\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial x}\right)$$
$$\text{și } \hat{M}_z = ih\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) \qquad (6\text{ b})$$

Vom denumi comutator a doi operatori A și B expresia:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \qquad (7)$$

Dacă vom face calculul următorilor comutatori se obține :

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = \hat{M}_x\hat{M}_y - \hat{M}_y\hat{M}_x = ih\hat{M}_x \qquad (8\text{ a})$$

$$[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = M_y M_z - M_z M_y = ih\hat{M}_x \qquad (8\text{ b})$$

$$[\hat{M}_z, \hat{M}_x] = \hat{M}_z\hat{M}_x - \hat{M}_x\hat{M}_z = ih\hat{M}_y \qquad (8\text{ c})$$

În condițiile în care comutatorul $[\hat{A}, \hat{B}]$ este egal cu zero spunem că operatorii $\hat{A}$ și $\hat{B}$ comută între ei, în caz contrar spunem că operatorii sînt necomutativi.

Dacă ținem cont de relațiile (8 a), (8 b) și (8c) spunem că operatorii componentelor momentului impulsului sînt necomutativi.

În schimb fiecare din componentele momentului impulsului comută cu pătratul momentului total al impulsului adică :

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0 \qquad (9)$$

Între operatorii coordonatelor și impulsurilor există următoarele relații :

$$[\hat{X}, \hat{P}_x] = [\hat{Y}, \hat{P}_y] = [\hat{Z}, \hat{P}_z] = ih \qquad (10\text{ a})$$

$$[\hat{X}, \hat{P}_x] = [\hat{Y}, \hat{P}_x] = 0 \qquad (10\text{ b})$$

2. Să analizăm pe rînd principiile mecanicii cuantice începînd cu **principiul de nedeterminare.**

Starea unui sistem este complet determinată în mecanica clasică, dacă sînt cunoscute pentru același moment coordonatele și vitezele particulelor (impulsurile).

Starea unui sistem cuantic nu este posibil a fi descrisă la un moment dat, cu ajutorul coordonatelor şi vitezelor particulelor (impulsurilor) deoarece aceste mărimi nu sînt măsurabile simultan.

S-a arătat în 1927 de către W. Heisenberg că între eroarea referitoare la determinarea coordonatei pe care o notăm cu Δx şi eroarea referitoare la determinarea impulsului pe direcţia X, notată cu Δp_x există relaţia:

$$\Delta x \Delta p_x \geqslant h \tag{11}$$

unde h este constanta lui Planck.

Se observă că dacă eroarea $\Delta x \to 0$ atunci $\Delta p_x \to \infty$ prin urmare dacă creşte precizia de determinare a coordonatei scade în acelaşi timp precizia de determinare a impulsului. Consecinţa extrem de importantă a relaţiei de nedeterminare este faptul că în mecanica cuantică noţiunea de traiectorie îşi pierde sensul.

Se poate arăta că între eroarea în determinarea energiei şi a timpului există o relaţie de forma:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geqslant h \tag{12}$$

În general se poate arăta că dacă comutatorul a doi operatori este egal cu zero atunci mărimile care corespund acestor doi operatori sînt măsurabile simultan.

3. Un alt principiu al mecanicii cuantice este **principiul de corespondenţă.** El se enunţă după cum urmează: legile mecanicii cuantice trec în legile mecanicii clasice, atunci cînd discontinuităţile cuantice devin neglijabile.

În 1923 Louis de Broglie emite ideea posibilităţii extinderii legilor fundamentale ale teoriei cuantelor de lumină asupra mişcării particulelor. Louis de Broglie leagă mişcarea oricărei particule libere care are energia E şi impulsul $\vec{p}$, de o undă plană.

$$\psi(\vec{r}, t) = C e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \tag{13}$$

a cărui vector de undă $\vec{k}$ este legat de impulsul $\vec{p}$ prin relaţia:

$$\vec{p} = h\vec{k} \text{ cu } |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}, \tag{14}$$

iar energia este dată de expresia lui Plank:

$$E = h\omega \tag{15}$$

În 1926 Max Born a precizat semnificaţia ei corectă, el consideră că intensitatea undei lui de Broglie într-un punct al spaţiului este proporţională cu probabilitatea de a găsi particula în acel punct. În urma acestei interpretări reiese cracterul statistic al mecanicii cuantice. În cazul general, cînd funcţia ψ (x, y, z, t) descrie o stare a unui sistem (particulă) atunci probabilitatea de a găsi particula în elementul de volum $dx\ dy\ dz$ este egală cu:

$$dW = \psi^* \psi\, dx\, dy\, dz = |\psi(x, y, z, t)|\, dV \tag{16}$$

Probabilitatea de a găsi particula într-un anumit volum V, la un moment t, este dată de expresia :

$$W = \int_V |\psi(x, y, z, t)|^2 dV \tag{17}$$

Este evident că dacă volumul V se extinde la infinit vom găsi cu certitudine undeva particula în spaţiu şi în acest caz probabilitatea este egală cu 1.

$$\int_\infty |\psi(x, y, z, t)|^2 dV = 1 \tag{18}$$

Relaţia (18) poartă denumirea de condiţia de normare pe care trebuie să o îndeplinească funcţia de undă ψ.

Funcţia de undă trebuie să îndeplinească trei condiţii (în cazul mecanicii cuantice nerelativiste) (a) mărginirea, (b) continuitatea, (c) univocitatea în întreg domeniul de variaţie al argumentelor ei.

4. Vom analiza mai amănunţit care sînt valorile posibile ale mărimilor mecanice şi care este probabilitatea de obţinere a unei anumite mărimi fizice ce intervine în ansamblul de microparticule. Să notăm cu $\hat{L}$ operatorul care corespunde mărimii fizice (exemplu, energia, impulsul, etc.) şi să notăm cu ψ funcţia de undă. Vom defini valoarea medie a rezultatelor măsurătorilor mărimii L, în starea ψ, prin relaţia :

$$\overline{L} = \int \psi^*(x) \hat{L} \psi(x) dx \tag{19}$$

Abaterea de la valoarea medie o vom defini :

$$\Delta L = L - \overline{L} \tag{20}$$

acesteia îi corespunde operatorul :

$$\Delta\hat{L} = \hat{L} - \overline{L} \tag{21}$$

Pătratul abaterii medii se defineşte :

$$(\Delta L)^2 = (L - \overline{L})^2 \tag{22}$$

şi va fi reprezentată prin operatorul :

$$(\Delta\hat{L})^2 = (\hat{L} - \overline{L})^2 \tag{22 a}$$

Folosind relaţia (19) putem defini abaterea pătratică medie.

$$\overline{(\Delta L)^2} = \int \psi^* (\Delta\hat{L})^2 \psi dx \tag{23}$$

Se poate arăta folosind condiţia de hermicitate a operatorului $\Delta\hat{L}$ că abaterea pătratică medie este întotdeauna pozitivă sau nulă .

$$\overline{(\Delta L)^2} \geqslant 0 \tag{24}$$

Este firesc să ne punem întrebarea : ce valori se obţin în urma măsurărilor individuale ale mărimii L ?

Să notăm cu ψ_L funcția de undă ce corespunde la *o anumită valoare L*. În aceste condiții abaterea pătratică medie este egală cu zero. Integrala (23) se mai poate scrie:

$$\overline{(\Delta L)^2} = \int |(\Delta \hat{L})\,\psi|^2\,dx \tag{25}$$

de unde se deduce că:

$$(\Delta \hat{L})\,\psi_L = 0 \tag{26}$$

Relația (26) o putem scrie dacă ținem cont de (21):

$$\hat{L}\psi_L = L\psi_L \tag{27}$$

Expresia (27) este o ecuație diferențială pentru determinarea funcției de undă ψ_L. Teoria ecuațiilor diferențiale arată că acestea au soluții diferite de zero, pentru anumite valori ale parametrului L. Să notăm cu L_1, L_2, L_3... valorile parametrului pentru care ecuația (27) nu se anulează, iar cu ψ_1 soluția ce corespunde la valoarea L_1, cu ψ_2 soluția ce corespunde la L_2, etc. Valorile privelegiate L_1, L_2, L_3... ale parametrului L, le vom denumi valorile proprii ale operatorului $\hat{L}$. Funcțiile ψ_1, ψ_2, ψ_3... ce corespund acestora le vom denumi funcții proprii ale operatorului $\hat{L}$. În mecanica cuantică se postulează că: mulțimea valorilor proprii ale unui operator este identică cu mulțimea tuturor rezultatelor posibile ale măsurării mărimii mecanice L, reprezintă prin operatorul $\hat{L}$. Experiența a confirmat justețea acestei postulări.

Ansamblul de valori proprii poartă denumirea de spectrul mărimii respective. El poate fi *discret* cînd sînt posibile numai valorile discrete ale parametrului L, sau constituit din benzi separate astfel ca parametrul L să ia valori între anumite valori discrete.

$$L_n \leqslant L \leqslant L_{n+1} \tag{28}$$

Spectrul poate să fie continuu cînd toate valorile lui L sînt posibile. Se spune că mărimea fizică L are valori cuantificate atunci cînd valorile posibile ale mărimii sînt discrete.

5. Un principiu fundamental al mecanicii cuantice este **principiul suprapunerii stărilor**; el afirmă că dacă un sistem oarecare se poate găsi într-o serie de stări posibile care diferă între ele prin valoarea unei mărimi oarecare și care sînt reprezentate prin funcțiile ψ_1, ψ_2, ψ_3.. ψ_n.. atunci sistemul se poate găsi și în starea compusă reprezentată prin funcția ψ și definită:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \ldots + C_n\psi_n + \ldots = \sum_n C_n\psi_n \tag{29}$$

Numerele C_1, C_2, C_3... C_n, sînt amplitudinile stărilor particulare. Nu întîmplător s-a impus condiția ca operatorii în mecanica cuantică să fie lineari, pentru a fi satisfăcut tocmai principiul suprapunerii stărilor.

Sistemul de funcții proprii ale operatorilor este un sistem complet — aceasta înseamnă că orice funcție de undă definită în același domeniu al variabilelor și supusă acelorași condiții la limită ca funcțiile proprii ψ_n, poate fi reprezentată printr-o serie:

$$\psi(x) = \sum_n C_n\psi_n(x) \tag{30}$$

Funcţiile proprii sînt ortonormate adică îndeplinesc condiţia :

$$\int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}x = \delta_{mn} = \begin{cases} 0 \text{ dacă } m \neq n \\ 1 \text{ dacă } n = m \end{cases} \tag{31}$$

Este firesc să ne punem întrebarea : cu ce probabilitate putem găsi una din valorile posibile L_n, a mărimii L?

Să introducem relaţia (30) în (19) şi obţinem :

$$\overline{L} = \sum_n \sum_m C_m^* C_n \int \psi_m^* \hat{L} \psi_n \mathrm{d}x \tag{32}$$

deoarece ψ_n este funcţie proprie a operatorului $\hat{L}$, avem :

$$L\psi_n = L_n \psi_n \tag{33}$$

Introducem pe (33) în (32) şi ţinem cont de (31), obţinem :

$$\overline{L} = \sum_n \sum_m C_m^* C_n L_n \delta_{mn} = \sum_n |C_n|^2 L_n \tag{34}$$

Să folosim condiţia de normare a funcţiei ψ şi ţinem cont de (31)

$$\int \psi^* \psi \mathrm{d}x = \sum_n \sum_m C_m^* C_n \int \psi_m^* \psi_n \mathrm{d}x = \sum_n |C_n|^2 = 1 \tag{35}$$

Să notăm cu $W(L_n)$ probabilitatea ca mărimea întîmplătoare L să aibă una din valorile posibile, L_n. În conformitate cu definiţia generală a valorii medii :

$$\overline{L} = \sum_n W(L_n) L_n \tag{36}$$

cu condiţia evidentă ca :

$$\sum_n W(L_n) = 1 \tag{37}$$

Dacă comparăm relaţia (35) cu (37) şi (34) cu (36) rezultă concluzia firească că probabilitatea de a găsi valoarea mărimii mecanice L, egală cu una din valorile ei posibile L_n, este egală cu pătratul modulului amplitudinii stării proprii ψ_n, adică:

$$W(L_n) = |C_n|^2 \tag{38}$$

6. Să analizăm modul cum variază ansamblul statistic în funcţie de timp. Vom nota cu $\psi(x,0)$ funcţia de undă care descrie starea sistemului la momentul $t = 0$ (cu litera x s-a notat ca şi pînă acum ansamblul de coordonate ale sistemului).

Starea sistemului se modifică o dată cu trecerea timpului şi de aceea vom nota cu $\psi(x,t)$ funcţia de undă care descrie evoluţia ulterioară a sistemului. Este firesc să se pună întrebarea care este legătura dintre funcţiile de undă $\psi(x,0)$ şi $\psi(x, t)$?

Principiul cauzalităţii aplicat în mecanica cuantică poate fi formulat din punct de vedere matematic în felul următor : din funcţia de undă $\psi(x,0)$ la $t = 0$ trebuie să rezulte în mod univoc funcţia de undă $\psi(x, t)$, la momentul $t \neq 0$.

Să notăm cu $\hat{L}$ operatorul *variației în timp* a cărui formă o să fie postulată și care face operația de trecere de la $\psi(x, 0)$ la $\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_{t=0}$ adică :

$$\hat{L}(x, 0)\,\psi(x, 0) = \left(\frac{\partial \psi(x, 0)}{\partial t}\right)_{t=0} \tag{39}$$

Deoarece momentul $t = 0$ a fost ales arbitrar trebuie să fie îndeplinită și condiția :

$$\hat{L}(x, t)\,\psi(x, t) = \left(\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}\right)_{t=0} \tag{40}$$

Ecuația (40) permite să se găsească funcția $\psi(x,t)$ cunoscînd funcția $\psi(x, 0)$, deci putem determina probabilitatea diverselor măsurători la momentul t.

Forma operatorului $\hat{L}$, pe care trebuie să o alegem, ne este sugerată de însăși funcția de undă a particulei libere (13) (unda de Broglie).

Se poate verifica foarte ușor că funcția (13) satisface ecuația :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{ih}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi \tag{41}$$

Ținînd cont de expresia hamiltonianului (5) în condițiile particulei libere $U(x, y, z) = 0$, relația (41) se mai poate scrie :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{ih} H\psi \quad \text{sau} \quad H\psi = ih\frac{\partial \psi}{\partial t} \tag{42}$$

Prin urmare comparînd relațiile (40) și (42) între ele, se observă că operatorul variației în timp este :

$$\hat{L} = \frac{1}{ih} H \tag{43}$$

Dacă ținem cont de expresia hamiltonianului pentru cazul cînd particula se mișcă într-un cîmp de forțe, atunci ecuația Schrödinger se scrie :

$$ih\frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi = \left[-\frac{h^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + U(x, y, z)\right]\psi \tag{44}$$

Forma concretă a hamiltonianului se va determina din scopul problemei urmărite — ținînd cont că numărul variabilelor independente care apar în hamiltonian este egal cu numărul gradelor de libertate a sistemului care ne interesează.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Spolski E.*, Fizica atomică București, Editura Tehnică vol. I, 1952, vol. II, 1953 (trad. din lb. rusă)
[2] *Davidov A.*, Kvantovaia mehanika, Moscova, 1963.
[3] *Landau, L. D. Lifsit E. M.* Mecanica cuantică București Editura Tehnică 1965.
[4] *Błohințev, D. I*, Bazele mecanicii cuantice Editura Tehnică 1954.
[5] *Messiah A.*, Quantum mechanics vol. 1, North — Holland, Publishing Company, Amsterdam (1964)

CU PRIVIRE LA TEORIA SARCINILOR CONCENTRATE ȘI REPREZENTAREA LOR MATEMATICĂ

Prof. dr. *SIMA D. PETRE*, Universitatea Brașov

Reprezentarea matematică a forțelor concentrate

Forțele concentrate reprezintă o categorie de sarcini, cărora li se poate da o reprezentare matematică simplă, cuprinzînd într-o formă sintetică toate caracteristicile ei.

În acest scop, considerăm un punct A_0 în interiorul unui domeniu arbitrar Ω_ε, ce depinde de parametrul $\varepsilon > 0$ și admitem că pentru $\varepsilon \to 0$ domeniul tinde către punctul A_0.

Admitem, de asemenea, că în domeniul Ω_ε acționează cîmpul de sarcini $\vec{Q}_\varepsilon(x, y, z)$, care depinde tot de parametrul ε și care are proiecțiile pe axele de coordonate:

$$F_x q'_\varepsilon(x, y, z), \quad F_y q''_\varepsilon(x, y, z), \quad F_z q'''_\varepsilon(x\, y\, z), \tag{1}$$

unde:

$$\lim_{\varepsilon \to 0} q'_\varepsilon(x, y, z) = \lim_{\varepsilon \to 0} q''_\varepsilon(x, y, z) = \lim_{\varepsilon \to 0} q'''_\varepsilon(x, y, z) =$$

$$= \delta(x - x_0, y - y_0, z - z_0), \tag{2}$$

limitele considerîndu-se în sensul convergenței spațiului K.

Facem aprecierea că spațiul fundamental K este constituit din funcțiile de o variabilă reală $\varphi(x)$, indefinit derivabile (de clasa C^∞) și nule, împreună cu toate derivatele, în exteriorul unor domenii mărginite care împreună cu frontierele lor, determină suporturile acestor funcții, numite funcții fundamentale.

Reducînd cîmpul de sarcini $\vec{Q}_\varepsilon(x,y,z)$ în punctul A_0, se obține forța rezultantă:

$$\vec{R}_\varepsilon = \iiint_{\Omega_\varepsilon} \vec{Q}_\varepsilon \, dx\, dy\, dz, \tag{3}$$

și momentul rezultant:

$$\vec{M}_\varepsilon = \iiint_{\Omega_\varepsilon} (\vec{r} - \vec{r}_0) \times \vec{Q}_\varepsilon \, dx\, dy\, dz, \tag{4}$$

unde $\vec{r}_0$ este vectorul de poziție al punctului A_0, iar $\vec{r}$ vectorul de poziție al punctului de aplicație al sarcinii $\vec{Q}_\varepsilon$.

Menționăm că, în general, cîmpul de sarcini $\vec{Q}_\varepsilon(x, y, z)$ nu este echivalent cu torsorul $(\vec{R}_\varepsilon, \vec{M}_\varepsilon)$, care aproximație este cu atît mai bună cu cît domeniul Ω_ε are caracteristicile unui solid rigid.

Deoarece domeniul Ω_ε tinde către punctul A_0 pentru $\varepsilon \to 0$, putem admite că, la limită, cîmpul de sarcini $\vec{Q}_\varepsilon$ este echivalent cu torsorul $(\vec{R}_\varepsilon, \vec{M}_\varepsilon)$.

Ţinem seama de teorema : Dacă funcţiile locale integrabile $f_n(x_1 x_2 \ldots x_m)$ pe R^m verifică condiţiile :

$$\left| \iint \ldots \int_{\Omega} f_n(x_1, x_2, \ldots x_m)\, dx_1\, dx_2 \ldots dx_m \right| < M \tag{5}$$

$$\lim_{n\to\infty} \iint \ldots \int_{\Omega} f_n(x_1, x_2, \ldots x_m)\, dx_1\, dx_2 \ldots dx_m = \begin{cases} 0 & \text{dacă } 0 \notin \Omega \\ 1 & \text{dacă } 0 \in \Omega \end{cases} \tag{6}$$

unde M nu depinde de n şi Ω, iar Ω este un domeniu oarecare paralelipipedic, avînd feţele paralele cu planele de coorodante şi un vîrf în punctul $A(x_1^0, x_2^0, \ldots x_m^0)$ cu $x_1^0 < 0$, $x_2^0 < 0$, $\ldots$ $x_m^0 < 0$, atunci se poate scrie relaţia :

$$\lim_{n\to\infty} f_n(x_1, x_2, \ldots x_m) = \delta(x_1, x_2 \ldots x_m), \tag{7}$$

care este echivalentă cu :

$$\lim_{n\to\infty} [f_n(x_1, x_2, \ldots x_m), \varphi(x_1, x_2, \ldots x_m)] = \varphi(0, 0, \ldots, 0) \tag{7'}$$

Se poate scrie :

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \vec{R}_\varepsilon = \vec{F}(F_x, F_y, F_z); \quad \lim_{\varepsilon\to 0} M_\varepsilon = 0,$$

ceea ce demonstrează că limita cîmpului de sarcini $\vec{Q}_\varepsilon$ este o forţă concentrată în punctul A_0. Efectuînd trecerea la limită în sensul teoriei distribuţiei, pentru cîmpul $\vec{Q}_\varepsilon$, obţinem :

$$\vec{Q}(x, y, z) = \lim_{\varepsilon\to 0} \vec{Q}_\varepsilon(x, y, z) = \vec{F}\delta(x - x_0, y - y_0, z - z_0). \tag{8}$$

Relaţia (8) constituie reprezentarea matematică a forţei concentrate $\vec{F}(F_x, F_y, F_z)$, aplicată în punctul A_0 (x_0, y_0, z_0).

Se observă că domeniul Ω_ε, avînd pe A_0 drept punct interior, precum şi funcţiile $q'(x, y, z)$, $q''(x, y, z)$, $q'''(x, y, z,)$ au numai un rol auxiliar în definirea forţei concentrate.

De asemenea facem observaţia că reprezentarea matematică (8) cuprinde într-o formă sintetică toate caracteristicile forţei concentrate $\vec{F}$, considerată vector legat şi anume : direcţia, sensul, intensitatea şi punctul de aplicaţie. Astfel, de exemplu şirul reprezentativ δ :

$$q_\varepsilon(x) = \begin{cases} \dfrac{1}{\varepsilon}\left(1 + \dfrac{x}{\varepsilon}\right) & \text{pentru } -\varepsilon \leqslant x \leqslant 0 \\ \dfrac{1}{\varepsilon}\left(1 - \dfrac{x}{\varepsilon}\right) & \text{pentru } 0 \leqslant x \leqslant \varepsilon \\ 0 & \text{pentru } |x| > \varepsilon \end{cases} \tag{9}$$

ne permite să reprezentăm o forță concentrată ca limita unui șir de sarcini distribuite sub formă triunghiulară (fig. 1). Vom avea:

$$\vec{Q}_\varepsilon(x) = -F\vec{j}\,q_\varepsilon(x) \tag{10}$$

și prin urmare:

$$\vec{R}_\varepsilon = -F\vec{j},\ \vec{M}_\varepsilon = 0,$$

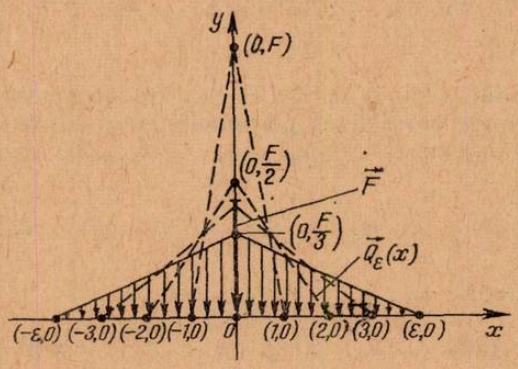


Fig. 1.

$\vec{j}$ fiind versorul axei **Oy**. Se observă că s-a considerat că forța concentrată $\vec{F}$ acționează în punctul O, după axa **Oy**, obținîndu-se ca limita unor sarcini cuprinse în planul **xOy**.

Compunerea forțelor concentrate

Prin compararea unui număr oarecare de forțe concentrate, de tipul celor definite mai sus, se obțin forțe de același fel. Astfel, acțiunea forțelor $\vec{F}_1, \vec{F}_2 \ldots \vec{F}_n$, aplicate într-un punct oarecare A_0, este echivalentă cu acțiunea forței:

$$\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \ldots + \vec{F}_n = \sum_{i=1}^{n} \vec{F}_i,$$

aplicată în același punct.

În adevăr, cele n forțe sînt echivalente cu sarcinile:

$$\vec{Q}_i(x, y, z) = \vec{F}_i \delta(x - x_0, y - y_0, z - z_0) \qquad (i = 1,2, \ldots n), \tag{11}$$

prin compunerea cărora obținem:

$$\vec{Q}(x, y, z) = \sum_{i=1}^{n} \vec{Q}_i(x, y, z) = \sum_{i=1}^{n} \vec{F}_i \delta(x - x_0, y - y_0, z - z_0) \tag{12}$$

De asemenea, prin înmulțirea unei forțe legate cu un număr real, nu se schimbă punctul de aplicație.

Să presupunem acum că în planul **xOy** acționează două forțe concentrate paralele și de același sens $\vec{F}_1$ și $\vec{F}_2$, în punctul $A_1(a_1, b)$, respectiv A_2

(a_2, b) (fig. 2). Notînd cu $\vec{u}$ versorul celor două forțe, acțiunea lor va fi echivalentă cu sarcina $\vec{Q}$, avînd expresia :

$$\vec{Q} = \vec{u}\,[F_1\delta(x - a_1, y - b) + F_2\delta(x - a_2, y - b)] \tag{13}$$

Considerînd relația :

$$F_1\delta[\alpha_1(x - a_1, y - b)] + F_2\delta[\alpha_2(x - a_2), y - b] =$$

$$= \frac{F_1}{\alpha_1}\delta(x - a_1, y - b) + \frac{F_2}{\alpha_2}\delta(x - a_2, y - b) \tag{14}$$

vom determina numerele α_1, α_2 astfel încît să fie verificată egalitatea :

$$\frac{F_1}{\alpha_1} = \frac{F_2}{\alpha_2} \tag{15}$$

Dacă $C(c,b)$ este centrul celor două forțe paralele, se observă că relația (15) exprimă egalitatea modulelor momentelor celor două forțe față de punctul C, α_1 și α_2 fiind brațele de pîrghie corespunzătoare. Abscisa punctului C va fi :

$$c = \frac{a_1F_1 + a_2F_2}{F_1 + F_2} \tag{16}$$

încît rezultă :

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1 = a_2 - c = \frac{(a_2 - a_1)F_1}{F_1 + F_2}\\ \alpha_2 = c - a_1 = \frac{(a_2 - a_1)F_2}{F_1 + F_2}\end{aligned}\right| \tag{17}$$

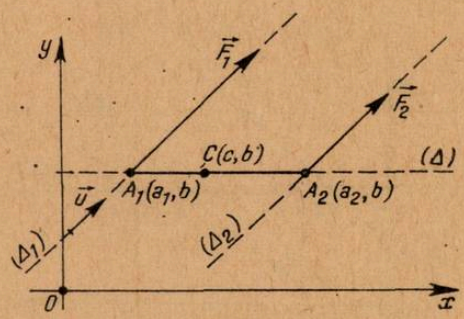


Fig. 2.

Ținînd seama de (14), va rezulta egalitatea :

$$\vec{F}_1\delta[\alpha_1(x - a_1), y - b] + \vec{F}_2\delta[\alpha_2(x - a_2), y - b) =$$

$$= (\vec{F}_1 + \vec{F}_2)\,\delta[(x - a_1)(x - a_2), y - b], \tag{18}$$

unde numerele α_1 și α_2 satisfac relația (15). Formula (15) reprezintă legea de compunere a forțelor paralele, considerate vectori legați.

Introducînd notaţiile :

$$\left.\begin{aligned}\Delta_1 &\equiv m_1x + n_1y + p_1 = 0,\\ \Delta_2 &\equiv m_2x + n_2y + p_2 = 0,\\ \Delta &\equiv mx + ny + p = 0,\end{aligned}\right\} \tag{19}$$

unde Δ_1 şi Δ_2 corespund suporturilor celor două forţe, iar Δ corespunde unei drepte secante, care precizează punctele de aplicaţie ale forţelor $\vec{F}_1$ şi $\vec{F}_2$, rezultă relaţia :

$$F_1\delta(\alpha_1\Delta_1, \Delta) + F_2\delta(\alpha_2\Delta_2, \Delta) = \frac{F_1}{|\alpha_1|}\delta(\Delta_1, \Delta) + \frac{F_2}{|\alpha_2|}\delta(\Delta_2, \Delta), \tag{20}$$

care ne conduce la :

$$\vec{F}_1\delta\left(\frac{\alpha_1}{m_2 - m_1}\Delta_1\Delta_2, \Delta\right) + \vec{F}_2\delta\left(\frac{\alpha_2}{m_2 - m_1}\bar{\Delta}_1\Delta_2, \Delta\right) =$$

$$= (\vec{F}_1 + \vec{F}_2)\,\delta(\Delta_1\Delta_2, \Delta), \tag{20'}$$

unde s-au introdus notaţiile:

$$\left.\begin{aligned}\bar{\Delta}_1 &= m_1a_2 + n_1b + p,\\ \bar{\Delta}_2 &= ma_1 + n_2b + p.\end{aligned}\right\} \tag{19'}$$

Să considerăm acum cazul a două forţe legate, paralele şi egale, de sensuri opuse şi de intensitate F (fig. 3). Acţiunea lor este echivalentă cu :

$$\vec{Q} = \vec{u}F\,[\delta(x - a_1, y - b) - \delta(x - a_2, y - b)]. \tag{21}$$

Pornind de la relaţia :

$$\delta[(x - a_1)(x - a_2), y - b] = \frac{1}{|a_2 - a_1|}[\delta(x - a_1, y - b) +$$

$$+ \delta(x - a_2, y - b)] \tag{22}$$

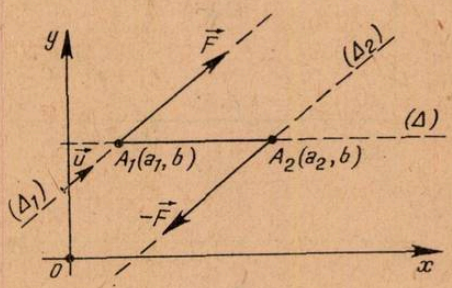


Fig. 3.

se obţine :

$$(2x - a_1 - a_2)\,\delta[(x - a_1)(x - a_2), y - b] =$$

$$= \operatorname{sgn}(a_1 - a_2)[\delta(x - a_1, y - b) - \delta(x - a_2, y - b)]. \tag{22'}$$

Relaţia (21) devine :

$$\vec{Q} = \operatorname{sgn}(a_1 - a_2)(2x - a_1 - a_2)\cdot F\vec{u}\delta[(x - a_1)(x - a_2), y - b]. \tag{23}$$

ceea ce ne dă formula de compunere :

$$\vec{F}\delta(x-a_1, y-b) - \vec{F}\delta(x-a_2, y-b) =$$

$$= 2\left(\frac{a_1+a_2}{2} - x\right)\vec{F}\delta[(x-a_1)(x-a_2), y-b], \tag{24}$$

unde s-a presupus $a_2 > a_1$.

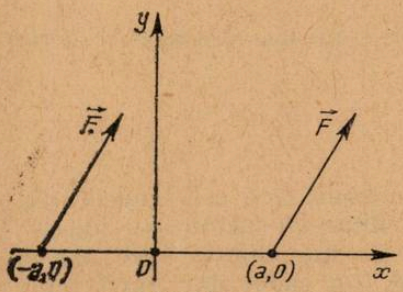


Fig. 4.

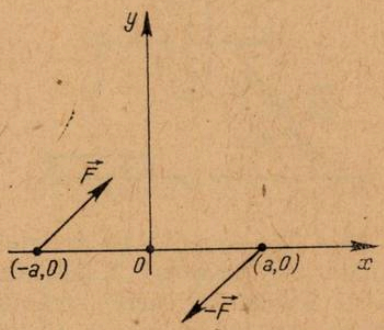


Fig. 5.

De asemenea găsim o relaţie de forma :

$$\vec{F}_1\delta\left[\frac{\alpha_1}{(a_2-a_1)^2}\Delta_1\bar{\Delta}_2\Delta\right] - \vec{F}_2\delta\left[\frac{\alpha_2}{(a_2-a_1)^2}\bar{\Delta}_1\Delta_2, \Delta\right] =$$

$$= 2(\vec{F}_1 + \vec{F}_2)\left(\frac{a_1+a_2}{2} - x\right)\delta(\Delta_1\Delta_2, \Delta) \tag{25}$$

considerînd cazul mai general în care $F_1 \neq F_2$.

În cazul particular din figura 4, formula (18), cu $\alpha_1 = \alpha_2 = a$ $(a>0)$, ne va da :

$$\vec{F}\delta(x+a, y) - \vec{F}\delta(x-a, y) = 2\vec{F}a\delta(x^2-a^2, y) \tag{26}$$

De asemenea, în cazul particular din figura 5, rezultă :

$$\vec{F}\delta(x+a, y) - \vec{F}\delta(x-a, y) = -2\vec{F}x\delta(x^2-a^2, y) \tag{27}$$

unde s-a folosit formula de compunere (24).

BIBLIOGRAFIE

[1] *Appel P.* Traité de mécanique rattionnelle. Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1930.
[2] *Garsoux J.* Espaces vectoriels topologiques et distributions. Dunod, Paris, 1963.
[3] *Iacob, C.* Mecanica teoretică. Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1970.
[4] *Onicescu O.* Mecanica. Editura tehnică, Bucureşti, 1969.
[5] *Sima P.* Mecanica teoretică. Litografia Universităţii Braşov, 1972.
[6] *Solomon L.* Elasticité linéaire. Masson et C^ie, Paris, 1968.
[7] *Teodorescu P. P.* Asupra calculului semispaţiului elastic sub acţiunea unor sarcini locale. Bul. mat. Soc. şt. mat. fiz. din R.P.R., 1958, 1.
[8] *Vilcovici V. Bălan St., Voinea R.* Mecanica teoretică, Editura tehnică, Bucureşti, 1963.
[9] *Zemanian A. G.* Distribution theory and transform analysis. Mc. Graw-Hill Book Co. Inc, New York-Toronto-London, 1965.

GIROSCOPUL*

Ing. aeron., licenţiat în matematici *MARIN TRIŢĂ*, Bucureşti

Giroscopul (în expunerea ing. M. Triţă) este schematizat în (fig. 1) printr-un rotor R care pus în rotaţie rapidă şi aşezat cu un ca păt al axului pe un suport S, nu se răstoarnă, şi axul se roteşte orizontal în jurul verticalei punctului de sprijin, ceea ce constituie paradoxul în mişcarea giroscopică. Dar giroscopul, la îndemîna oricui, este cel modelat din miez de pînie, sau titirezul T (sfîrleaza) dintr-un carton sau dop de plută de la o sticlă cu bere străpuns de un chibrit care lansat între degete *nu numai că nu se răstoarnă* (nu cade) dar după scurt timp *îşi redresează axul chiar pînă la verticală*, continuîndu-şi rotaţia cu axul vertical, şi dînd impresia, temporar, de sfîrlează „adormită" ca urmare a fixităţii axului şi zgomotului caracteristic. Acest fenomen de *nerăsturnare sau redresare*, care ne surprinde, este datorat aşa numitului *efect giroscopic* efect pe care-l vom evidenţia mai întîi *în mod intuitiv* şi apoi ca o aplicaţie a legilor mecanicii tratate în manualele de fizică 1971—72.

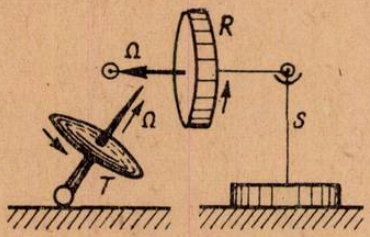


Fig. 1 Giroscop (schematic) şi sfîrleazá

I Expunerea elementară intuitivă

1. Considerăm un camion încărcat cu pietriş, în viteză pe şosea: vîrînd brusc la stînga, camionul se răstoarnă spre dreapta. Fiecare pietricică are înainte de viraj o viteză v, egală cu a camionului. Prin viraj, pereţii frînează mersul în lungul şoselei al fiecărei pietricele, în virtutea inerţiei. Efectul de împingere înainte a tuturor pietricelelor este răstur-

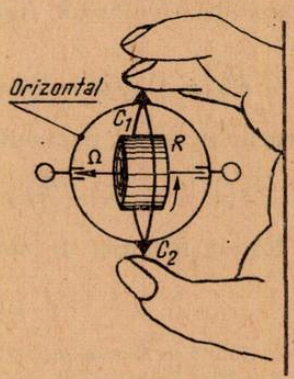


Fig. 2. Giro pentru experimentare

* Vă rugăm să expediaţi pe adresa Ministerului Educ. şi învăţămîntului părerile dv. cu privire la conţinutul ştiinţific şi metodic al acestui articol, avînd în vedere eventuala cuprindere a acestui subiect în manualul de fizică, referindu-vă numai la Expunerea elementară instructivă (I) deoarece capitolul II conţine teorema mom. impulsului ce s-a scos din ultimul manual.

narea camionului, în jurul liniei de contact al roților din dreapta cu solul. Forța totală în lungul șoselei, descompusă în plan orizontal, în lungul camionului virat și perpendicular, dă componentele F_t și F_n, aceasta din urmă efectuînd răsturnarea.

(S-ar mai putea spune că răsturnarea este efectul forței centrifuge al cărei moment depășește pe acela al greutății proprii, ceea ce în fond este același lucru).

2. Să ne referim la rotorul R (încadrat într-o carcasă (fig. 2) din două cercuri de sîrmă, sudîndu-i și două conuri C_1 și C_2) pe care-l prindem între degete așezîndu-l cu axul orizontal ca și axa C_1C_2, după ce i-am imprimat o rotație chiar lentă (cu degetele) în jurul axului (încît șurubul normal să înainteze spre stînga). Rotind mîna împreună cu rotorul spre stînga constatăm că planul rotorului și axul, se rotesc spre dreapta în jurul axei C_1C_2, rotație care a luat naștere în mod analog răsturnării camionului ; fiecare punct material din rotor descrie un cerc în jurul axului și are viteza (v), tangentă la cercul respectiv, care, descompusă dă pe verticală (v_v), iar pe orizontală (v_0) ; aceasta din urmă fiind viteza pietricelei din lungul șoselei. Virînd spre stînga (ca pe camion), rezultă răsturnarea spre dreapta a rotorului în jurul axei C_1C_2. Partea inferioară a rotorului își compune efectul cu cel al părții superioare rezultînd un *cuplu* denumit *giroscopic* ce are ca efect rotația ultimă sau *efect giroscopic.*

[Considerînd momentul *începerii* virajului camionului și același moment al răsucirii (al virării) giroscopului R, intuim cu ușurință *analogia* (*sau identitatea de situații*) între V_0 (viteza orizontală a unei pietricele) și v_0 (viteza orizontală a unui punct material din R), ansamblul sistemului suferind același rezultat, răsturnarea].

Să punem acum rotorul în rotație rapidă cu ajutorul unei sfori (subțire dar rezistentă, după ce am introdus un capăt în orificiul practicat pe ax) și să sprijinim axul orizontal pe capătul din dreapta (cu săgeata rotației spre stînga) pe suportul S (fig. 1) ; lăsînd brusc capătul dintre degete (sau săltînd cu o ață în loc de sprijinire), vom constata că în loc să-și continue căderea în plan vertical, axul se mișcă orizontal, spre noi, rotindu-se în jurul verticalei punctului de sprijin (sau suspensie). Explicarea : căderea capătului liber constituie rotația ω_1 spre stînga *a camionului care ar urca la verticală*, iar efectul este răsturnarea (rotația ω_2) spre dreapta, adică mișcarea spre noi în plan orizontal a capătului liber, datorită cuplului giro de care am amintit. Dar această utimă rotație ω_2 nu este decît virajul spre stînga al camionului *rotit din mersul lui la orizontală* (cînd a avut ca urmare răsturnarea lui spre dreapta), iar în cazul rotorului giro, *săltarea* spre verticală (cu ω_3) a capătului liber (din stînga), adică *redresarea giroscopului.*

Pînă acum am pus în evidență *efectul giroscopic* și am arătat de ce giroscopul nu cade de pe suport, nu se răstoarnă ; dar cineva ar putea spune : am constatat că o rotație ω_1 a dat ființă altei rotații ω_2, iar aceasta lui ω_3 ; dar aceasta din urmă nu are nici o influență asupra lui Ω ? Răspunsul este afirmativ ; redresarea spre verticală (cu ω_3) este virajul spre dreapta al camionului ce urcă la verticală, cu înclinarea (răsturnarea) spre stînga, echivalent cu apropierea axului de planul vertical P din fața noastră, și echivalent deci cu o rotație ω_4(ultima) de sens contrar lui ω_2 pe care-l micșorează pînă la anulare, cînd axul a ajuns în poziția cea mai de sus (inițială), oprindu-se, și ciclul reîncepe.

3. *O a doua variantă*, folosind vectorii viteze unghiulare. Rotația giro cu viteza unghiulară Ω, este posibilă în două sensuri și R se așează pe ax în sensul în care șurubul normal avansează (ca în fig. 2). Am aflat mai sus că rotorul R rotit spre stînga (adică cu ω_1 vetical în sus, ca pe camion) se mișcă în așa fel încît axul lui (cu Ω) să se suprapună prin rotirea în jurul

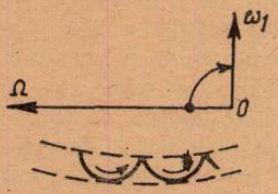


Fig. 3. Efect giro și curba nutație-precise

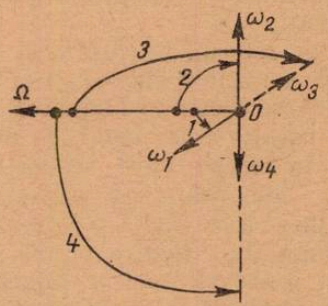


Fig. 4. Efectele celor patru cupluri

axei C_1C_2 peste axul lui ω_1 pe drumul cel mai scurt și cu săgețile în același sens sau mai scurt : ω_1 *perturbator atrage* (*rotește*) *pe* Ω *către el* (fig. 3), și constituie ceea ce se numește *tendința de paralelism* a celor două axe sau *efect giroscopic.*

Orice alte rotații ($\omega_1..\omega_2...$) impuse din exterior lui Ω, denumite și perturbatoare, determină pe aceasta să se rotească (pînă la suprapunere) cu fiecare, sau cu rezultanta lor, în cazul cînd acționează simultan, datorită *cuplurilor giroscopice* respective, sau rezultantei lor.

Să revenim la rotorul giro (cu Ω) sprijinit orizontal ca în fig. 1 și 4, pe suportul S, cu Ω spre stînga.

Cuplul perturbator al greutății proprii, produce pe ω_1 *orizontal* (pe același suport și sens cu momentul cuplului) care atrage pe Ω, orizontal, prin rotirea ω_2 plasat *vertical* în sus; ω_2 atrage și el pe Ω (către *verticală*) micșorînd căderea *în plan vertical* a axului, pînă la oprire, de cînd începe să urce cu ω_3 (de sens contrar lui ω_1); dar Ω este atras și de ω_3 luînd ființă ω_4, de sens contrar lui ω_2, micșorîndu-l pe acesta pînă la anulare, în timp ce axul giro ajunge sus în poziția inițială, oprindu-se, și ciclul reîncepe. În realitate cele patru cupluri (perturbator și trei giroscopice) acționează aproape simultan de la începutul mișcării, ceea ce calitativ simțim (intuim), dar cantitativ aceste cupluri (*mereu variabile* sînt redate numai de ecuațiile mișcării giroscopice. Curba descrisă de capătul liber al axului (sau orice punct de pe ax) seamănă cu niște segmente de elipsă cu concavitatea în sus, sudate (cicloide sferice) fig. 3.

Mișcarea pe verticală (ω_1 și ω_3) se numește NUTATIE, iar pe orizontală (ω_2 și ω_4) PRECESIE, în legătură cu două dintre multiplele mișcări ale Pămîntului, și el un giroscop, al cărui ax descrie în 26.000. de ani un con cu o deschidere de 47° și făcînd ca ,,axa lumii'' să treacă prin sau pe lîngă diverse stele ce vor fi pe rînd stelele polare.

4. Dacă accelerăm mișcarea de precesie, presînd orizontal cu un băț pe axul giro, acesta se apropie de verticală, și invers dacă frînăm precesia. Explicația este că mărirea vitezei de precesie echivalează cu o mărire a vitezii virajului și deci cu o mărire acțiunii de răsturnare. În a 2-a versiune ω_2 a crescut cu $\Delta\omega_2$, iar *suplimentul* de cuplu giro ce ia ființă, redresează *suplimentar* axul spre verticală. Titirezul (fig. 1) așezat cu axul paralel

la planul P și cu săgeata rotației spre vîrf, se rotește cu frecare, ceea ce face ca sfera să se deplaseze spre noi (lăsînd în urmă sistemul), sau capătul superior s-o ia înaintea mișcării, apropiindu-se de planul P, *echivalînd cu o grăbire a precesiei*, grăbire care fiind continuă aduce repede axul *la verticală*, și corectează automat orice părăsire a acesteia. Sfîrleaza sprijinită *pe capătul ascuțit* al axului, *nu se redresează pînă la verticală*, ci precesionează.

5. Bicicleta suspendată de cadru cu două sfori, cu axul ghidonului la verticală, oferă de asemenea înțelegere primului cuplu (*efectul giroscopic*); cu roata în rotație și rotind de ghidon, ea se va înclina lateral; sau, presînd lateral pe furcă, ghidonul se rotește „singur". În loc de suspensie, sprijinim bicicleta pe șa și cadru cu roțile în sus. Evidențierea celui de al doilea cuplu giro (redresarea, deși sfîrleaza sprijinită pe capătul ascuțit al axului este suficientă), se face sprijinind o roată (demontată), cu axul pe o buturugă și imprimîndu-i o rotație chiar lentă.

6. Aplicații și experiențe instructive:

a) *Cu giro supus la cupluri perturbatoare*: moneda scăpată pe dușumea și cercul bătut de copii pe trotuare, se deplasează ondulîndu-se și nu cad datorită cuplurilor redresoare ce intervin: bumerangul australienilor ce se înapoiază la locul de unde a fost azvîrlit: diverse accelerografe; redresoarele de valuri de pe navele marine care reduc „răul de mare" al pasagerilor și îmbunătățesc tragerile artileriei, redresoare (în număr de două-trei de-a lungul vasului) ce ajung chiar la cîteva sute de tone: proiectilul ieșit rotitor din gura de foc ghintuită ce este constrîns să precesioneze, vîrful lui descriind o elice în jurul traiectoriei centrului de greutate, ajungînd cu vîrful în țintă.

Dacă pe timpul precesiei cu rotorul sprijinit cu axul *orizontal*, ridicăm brusc de o ață legată de cercul din planul rotorului, precesia încetează *brusc*, contra așteptărilor, ca și cînd sistemul nu ar avea inerție, aceasta fiindcă efectul (precesia) încetează o dată cu cauza (nutația), *adică nu există precesie fără nutație.*

b) *Cu giro liber* (nesupus la cupluri perturbatoare): piatra azvîrlită de copii în jocurile lor de întrecere, pe care o aleg instinctiv cît mai circulară și mai plată, ce-și păstrează axa fixă în spațiu datorită rotației imprimată la azvîrlire; exhibițiile de la circ (cu pălăria azvîrlită rotitor care ajunge în aceeași poziție pe capul confratelui; rotirea farfuriilor așezate pe capătul unui băț rotitor..); schiorul ce-și creează *o axă stabilă* orizontală la nivelul umerilor, prin rotirea mîinilor din umeri, în jurul acestei orizontale; giroscopul centrat (suspendat în centrul de greutate) al cărui ax rămîne fix în spațiul stelar, cu care Leon Foucault a arătat rotația Pămîntului, a determinat latitudinea locului și direcția N—S; piloții automați de pe aeronave; dirijarea torpilelor către vasul inamic, ce trebuie să-și păstreze direcția și adîncimea sau chiar a ocoli unele obstacole din drumul lor, după o programare anumită; giro din experiență sprijinit cu axul vertical.

c) *Utilizări de bază ale giroscopului (pe lîngă cele de mai sus)*:

— Cînd am rotit *spre stînga* rotorul giro în jurul axei C_1C_2, semipartea inferioară s-a deplasat (prin rotire) *tot spre stînga*, care făcută vizibilă, constituie, *principial indicatorul de viraj* de pe aeronave; un arc antagonist limitează rotația axului, care liber ar ajunge pînă la verticală.

— Dacă rotorul în rotaţie rapidă îl rezemăm pe masă cu axul orizontal, şi săltăm de un fir de aţă legat de cercul din planul rotorului, sistemul nu precesionează fiindcă centru de greutate este pe verticala firului; dar dacă ataşăm (agăţăm) o cît de mică greutate (inel, şaibă, sîrmă,...) de un capăt al axului, sistemul precesionează pe măsura greutăţii adiţionale. Deci se poate determina o greutate astfel ca axul precesionînd să rămînă în planul meridian al locului, plan care are rotirea diurnă. Deci giro din experimentare (sprijinit pe capătul axului orizontal) constituie, *principial*, girobusola, girocompasul sau *girodirectionalul* de pe: navă, aeronavă, tanc, submarin... care indică navigatorului mereu *nordul geografic*, prompt şi fără a suferi influenţa maselor fieroase de la bord, defecte al busolei magnetice, care totuşi se păstrează la bord.

— Titirezul (sfîrleaza) sprijinit pe capătul *neascuţit*, ce-şi menţine verticalitatea constituie *principial*, giroclinometrul sau *Giroorizontul* utilizat: pe avion pentru zborul fără vizibilitate, pentru menţinerea verticalităţii aparatului fotografic, pentru orizontalitatea aparaturii de ochire şi lansare a bombelor; pe nava marină pentru crearea unui *orizont artificial*, noaptea, pe timp de ceaţă, necesar la determinarea latitudinii locului; pentru tragerile artileriei de pe navele de război etc.

Aceste trei aparate (indic. viraj, girodirecţional, giroorizont), formează *complexul de zbor fără vizibilitate* de pe aeronave şi la sol pentru instruirea personalului.

— Pe rachetele cosmice şi intercontinentale există *trei complexe giroscopice* denumite *verticant*, *orizont* şi *integrator de viteză* (sau regulator de viteză), necesare menţinerii pe traiectorie şi intrarea lor pe orbită sub un anumit unghi cu orizontala şi o anumită viteză.

7. Cînd precesia este frînată, ea caută totuşi să se producă, deteriorînd lagărele (în maşinile cu piese rotitoare, cărora li se aplică şi alte rotiri, cum sînt: roţile neindependente la automobile cînd merg pe teren accidentat; motoarele de pe autovehicule, aeronave,...); cînd masa ce se opune nu este suficient de mare, precesia reuşeşte în parte (ca la avioane) să le angajeze în evoluţii periculoase (vrie), precesia fiind produsă de virajul ω_1 aplicat rotaţiei Ω a motorului şi mai cu seamă a elicii. Avionul lui VLAICU a fost *primul din lume*, prezentat la un concurs internaţional, echipat cu două elici cu rotaţii contrare, anulîndu-şi efectele giroscopice, uimind cu virajele lui în 1912 pe vienezi şi pe concurenţi.

Observaţii:

1. Rotirea excentrică cu maşina sau cu mîna a unei vergele (bare, cilindru..., cu ajutorul unei sfori legate de capătul superior, aduce vergeaua treptat la orizontală, spunîndu-i-se *poziţie stabilă*, sau aşezare a barei pentru care momentul ei de inerţie faţă de axa verticală de rotaţie, este maxim. Dar această frumoasă experienţă [care figurează şi în Manualul de Fizică din 1966 pînă în 1971, precum şi în tratate străine] manifestare a forţei centrifuge, nu are nimic comun nici cu stabilitatea în această poziţie privilegiată (orizontală) a barei, nici cu momentul maxim de inerţie şi nici cu giroscopia. Micşorînd puţin turaţia (maşinii sau a mîinii), bara se va roti *tot aşa de stabil*, şi în poziţia cu unghi ascuţit faţă de verticală, generînd un con cu două pînze, iar spre a aparţine giroscopiei ar fi trebuit ca bara să aibă mai întîi o rotaţie Ω (adesea destul de mare) în jurul axului longitudinal căreia să-i fie apoi aplicată

rotația ω_1, excentrică, din care să rezulte efectul giro. Ori, cine poate pretinde că prin rotația unui băț de creion cu o ață legată de capăt, a realizat un giroscop?

2. Trenul pe o șină (monoraiul din Alasca) cu redresor giroscopic, își menține echilibrul numai la mersul *în plan vertical* (adică fără viraje), motiv pentru care nu este industrializat.

3. Sfîrleaza lansată pe capătul neascuțit al axului, revine la verticală după orice deranjare a acestuia, datorită cuplului giro creat de frecare și nu face parte din aplicațiile teoremei conservării momentului cinetic.

4. Pentru un giroscop (rotor plus carcasă) în greutate de 217 g, precesia (o rotație în jurul verticalei punctului de sprijin) se efectuează în circa 3,2 secunde cu 65 bucle de nutație-precesie, adică fiecare buclă în cinci sutimi de secundă, cu o cădere maximă a axului (nutația) de 1,75° ceea ce face ca mișcarea pe verticală *să nu se observe*, rămînînd mereu vizibilă numai precesia: dar dacă ridicăm rotorul de pe suport înainte de a cădea din cauza turației scăzute, și-l vom sprijini din nou, vom simți mai bine această cădere a axului care constituie *prima mișcare* (nutația) eliminînd, prin aceasta, paradoxul că „axul se mișcă numai orizontal", cum pare la prima vedere.

5. Stabilitatea în mers a bicicletei nu are la bază giroscopia

II. Completarea cu ajutorul legilor de conservare din mecanică. Completarea nu lămurește total funcționarea giroscopului dar confirmă intuirea din partea I-a a *efectului giroscopic*, prin precesia pusă în evidență de către teorema momentului impulsului.

A. **Teorema momentului cinetic** (sau a momentului impulsului), $\mathfrak{M} = \Delta K/\Delta t$, arată (fig. 5) că viteza absolută (v) a vîrfului vectorului K (moment cinetic) în raport cu un punct fix (sau axă) este echipolentă cu $\mathfrak{M}$ (momentul forțelor exterioare) în raport cu același punct (sau axă).

1. Aplicată în cazul giro din experimentări, cu axul sprijinit *orizontal*, ia forma $Gl = \Delta(I\Omega)/\Delta t$, și arată că axul giro se mișcă în sensul arătat de v (echipolent cu $\mathfrak{M}$, ambii orizontali și $\perp$ pe ax), luînd astfel ființă precesia ω. (În evaluarea momentului cinetic s-a neglijat termenul provenit din mișcarea sistemului în jurul suportului, ω, fiind în prezența lui Ω.

2. Vîrful lui ($I\Omega$) la distanța ($I\Omega$) de centrul rotației 0, are $v = \omega \cdot I\Omega$, iar ecuația devine $Gl = I\Omega\omega$, legătură aproximativă. Cînd axul giro face

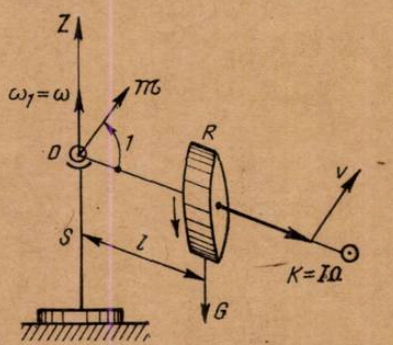


Fig. 5 Teorema momentului impulsului

unghiul θ cu verticala, atît v cît și $\mathfrak{M}$ se multiplică cu $\sin\theta$, așa că relația *se menține*, și arată că ω *este independent de* θ, verificată practic prin cronometrarea precesiei pentru $\theta_1 \neq \theta_2$.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Adesea din $Gl = I\,\Omega\omega$ se deduce Ω prin măsurători relativ simple ale celorlalte elemente, iar $\Omega\omega = Gl/I = C^t$, confirmă *mărirea* observată a lui ω cînd spre finele experienței, Ω este mult micșorat de frecări.

3. Din aceeași relație $\mathfrak{M} \cdot \Delta t = \Delta(I\Omega)$, pentru $\mathfrak{M} = 0$, rezultă $\Delta(I\Omega) = 0$; adică dacă variația lui $(I\Omega)$ este nulă, $I\Omega = C^t$ (ceea ce constituie *conservarea momentului cinetic* pe tot timpul mișcării). În acest sens, amintim cîteva aplicații:

a. Cazuri în care se aplică relația: $I\Omega = C^t$ cu $I = C^t$, adică cu $\Omega = C^t$ în mărime, direcție și sens:

— *giro centrat* (de care am amintit în I) și

— *giro din experiențe*, așezat cu axul vertical în jurul căruia corpul solicitat de un cuplu intermitent (sau continuu) își menține rotația („sfîrleaza adormită") pînă cînd frecarea și cu mișcarea diurnă a suportului îl face să precesioneze.

b. Fie K_z proiecția lui K pe verticală OZ. Deoarece $G \| OZ$ $\mathfrak{M}\,\Delta \cdot t = \Delta K_z = \Delta(I\Omega) = 0$ sau $(I\Omega)_z = C^t$. Capătul liber (al axului giro sprijinit, și face $\sphericalangle\,\theta_0$ cu OZ) cade cînd este lăsat dintre degete, prin aceasta micșorîndu-se (K_z) care, trebuind să rămînă constantă, sistemul se mișcă încît să compenseze micșorarea; acesta precesionează (în cazul din figură cu ω_1 dirijat pe OZ în sus), luînd ființă compensarea $(I\omega)$, I_1 fiind momentul de inerție al întregului sistem față de OZ. Pentru $\theta_0 = 90$, $K_z = 0$, variația și compensarea sînt mereu variabile, dar continuu egale și de semne contrare, încît suma lor să rămînă tot timpul zero. *Această remarcă constituie o a IV-a cale de confirmare a precesiei intuită în I.*

Există și o a V-a cale de confirmare bazată pe forța Coriolis, care nu-i greu de intuit, dar nu este prevăzută în Manualul de Fizică. (Vezi R.F.C. A, nr. 3/1973).

c. Omul în poziție *verticală* cu mîinile întinse lateral, așezat pe *taburelul rotitor*, are momentul cinetic $I_1\Omega_1$, iar cînd le strînge lîngă corp, $I_2\Omega_2$; trecerea de la faza (mișcarea) 1-a la a 2-a avînd loc fără acțiune din afară, $I_1\Omega_1 = I_2\Omega_2$, și fiindcă $I_2 < I_1$, rezultă $\Omega_2 > \Omega_1$, ceea ce se observă și la patinatorul acrobat precum și la piruetele dansatorului.

B. Legea conservării energiei

1. Energia $2E = I\Omega^2$ a sistemului (3a) este constantă; idem $(I\Omega)$ și Ω.

2. Energia sistemului (3. c) este $2E_1 = I_1\Omega_1^2 = I_1\Omega_1\Omega_1$, respectiv $2E_2 = I_2\Omega_2^2 = I_1\Omega_1\Omega_2$; dar $\Omega_2 > \Omega_1$ și deci $E_2 > E_1$ deși trecerea de la o fază la alta a mișcării s-a făcut fără schimb de energie cu exteriorul. Explicarea este că, atunci cînd acrobatul și-a strîns mîinile, el a avut de învins forțele centrifuge care acționează asupra mîinilor, în deplasarea lor spre corp; acest lucru mecanic acumulat se găsește în $(E_2 - E_1)$; adică energia totală a sistemului izolat este E_1 plus energia proprie a acrobatului.

Obs. Toate elementele fiind vectori (afară de I, t, E), pentru reducerea scrisului nu le-am barat, iar semnele între factori se consideră ale înmulțirii scalare.

I.P.I. – c. 2858

Index 43 459

Lei 3

B. Astra

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Revista
DE
FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL X

6

IUNIE 1973
RFCABV 10 (6) 201—240 (1973)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI – 46 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag

Prof. Dr. *B. F. Rothenstein*, Timişoara

1. Elemente de electrodinamică relativistă 201

Cercet. *I. Poinescu* şi *I. Petrariu*, Iaşi

2. Adsorbţia substanţelor organice pe polimeri macroporoşi sintetici 209

Prof. *Năstase Maria*, Mircești Vrancea

3. Natura atomilor de hidrogen în apa iradiată 215

Asist. *Ion Mihai Marinescu*, Iaşi

4. Asupra teoriei modelării ca instrument de cercetare în fizică 218

Consultaţii pentru grad :

Conf. dr. *Dinu Zăvoianu*, Bucureşti

5. Izomeria conformaţională în seria ciclică 223

Stud. *Paul Burada*, Craiova

6. Structura cristalelor şi studiul ei cu ajutorul razelor X 231

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România) ; **Elena Teodoru**, prof.

BIBL[illegible]A „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE
SERIA A
Anul X nr. 6 iunie 1973

ELEMENTE DE ELECTRODINAMICĂ RELATIVISTĂ

Prof. Dr. *B. F. ROTHENSTEIN*, Timişoara *

1. Introducere

Există în literatura noastră de specialitate o clară expunere a principiilor relativităţii restrînse, care se adresează unui cerc larg de cititori [1], dar care nu tratează aspectul relativist al unor probleme de electrodinamică.

În prezentul articol se arată că, bazaţi pe cunoştinţele dobîndite din lucrarea citată mai sus, este relativ simplu să se prezinte şi aspectul relativist al unor probleme de electrodinamică [2]. Pentru o simplificare a expunerii, relaţiile utilizate aci fără demonstraţie reproduc numerotarea din [1], întregită cu un indice S sau pagina (p) pe care apar în [1], însoţită de un indice S.

2. Invarianta sarcinii electrice

Există o serie de argumente experimentale pentru faptul că atomii sînt neutri din punct de vedere electric, sarcina pozitivă a nucleului fiind egală în valoare absolută cu sarcina electrică negativă a norului electronic. Astfel, Zorn şi colaboratorii [3] arată că limita superioară a sarcinii electrice a unui atom este de ordinul 10^{-15}. e, unde e reprezintă valoarea absolută a sarcinii electronului, rezultatele obţinute de aceşti cercetători fiind sintetizate în tabelul de mai jos. Mişcăile la care iau parte electronii depinzînd în general de natura atomului în a cărui compoziţie ei intră, neutralitatea atomilor este un argument pentru faptul că mărimea sarcinii electrice a unei particule nu este influenţată de mişcările la care ea participă.

Tipul atomilor studiaţi	Limita superioară a sarcinii atomului
Cesiu	$(1{,}3 \pm 5{,}6) \cdot 10^{-17} \cdot e$
Potasiu	$(-3{,}8 \pm 11{,}8) \cdot 10^{-17} \cdot e$
Hidrogen	$2.10^{-15} \cdot e$
Deuteriu	$2{,}8 \cdot 10^{-15} \cdot e$

* Institutul Politehnic „Traian Vuia"

3. Intensitatea cîmpului electric măsurată de diferiți observatori ce execută unul față de altul o mișcare rectilinie și uniformă

Se utilizează în cele ce urmează proprietățile cîmpului electric localizat în spațiul dintre armăturile unui condensator plan ale cărui armături sînt infinite și despre care se știe că este omogen și independent de distanța dintre armături. Evident, de aceleași proprietăți se bucură și cîmpul electric din spațiul dintre armăturile unui condensator plan de dimensiuni finite, dacă distanța dintre armături este redusă în comparație cu dimensiunile armăturilor.

Fie deci un astfel de condensator dispus așa cum se arată în fig. 1 și aflat în stare de repaus față de un sistem de referință inerțial (**Oxyz**),

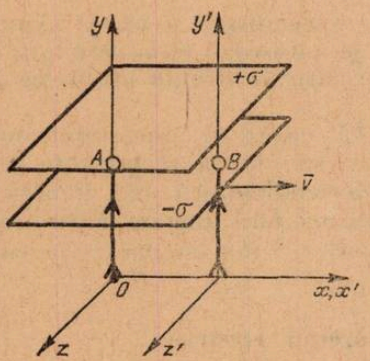


Fig. 1

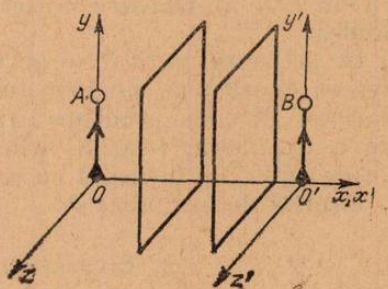


Fig. 2

de care este invariabil legat fizicianul A. Armăturile condensatorului plan sînt pentru observatorul A, pătrate de latură a și ele poartă sarcinile electrice $+q$, respectiv $-q$. Intensitatea cîmpului electric măsurată de A, orientată în acest caz de-a lungul axei y este [4]:

$$E_y = \frac{q}{\varepsilon_0 \cdot a^2} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \tag{1}$$

unde σ reprezintă densitatea superficială de sarcină.

Fizicianul B execută față de A o mișcare rectilinie uniformă de viteză $\bar{v}$, orientată de-a lungul axei x. Ca rezultat al contracției Lorentz, lungimea armăturii în direcția axei x devine pentru B:

$$a \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2} \qquad \text{(p. 25 S)}$$

el obținînd pentru intensitatea cîmpului electric:

$$E'_y = \frac{q}{a \cdot a \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2} \cdot \varepsilon_0} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} = \frac{E_y}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} \tag{2}$$

Cîmpul electric măsurat de cei doi fizicieni fiind perpendicular pe direcţia de deplasare a lui B, relaţia (2) poate fi scrisă şi sub forma :

$$E'_{\perp} = \frac{E_{\perp}}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} \tag{2'}$$

Să dispunem acum acelaşi condensator plan, aşa cum se arată în Fig. 2, el aflîndu-se tot în stare de repaus faţă de A. Contracţia Lorentz

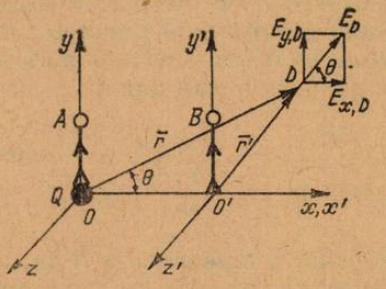


Fig. 3

modifică în acest caz doar distanţa dintre armături şi cum această modificare nu afectează intensitatea cîmpului electric avem :

$$E_x = E'_x \tag{3}$$

E_x şi E'_y fiind intensităţile cîmpului electric, măsurate de A, respectiv B. Acest cîmp avînd liniile de forţă paralele cu direcţia de deplasare a lui B, relaţia (3) poate fi scrisă şi sub forma :

$$E_{||} = E'_{||} \tag{4}$$

În cazul cîmpului electric produs de o sarcină electrică punctiformă Q, situată în originea sistemului de referinţă (Q x y z), intensitatea cîmpului electric determinată de fizicianul B, într-un punct D situat în planul (O′x′y′) (Fig. 3), este dată de :

$$E'^2_D = E'^2_{x,D} + E'^2_{y,D} \tag{5}$$

şi ţinînd seama de (2) şi (3) obţinem :

$$E'^2_D = E^2_{x,D} + \frac{E^2_{y,D}}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{E^2_D}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \cdot \left(1 - \frac{E^2_x}{E^2_D} \cdot \frac{v^2}{c^2}\right) = \frac{E^2_D}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \cos^2\theta\right) \tag{6}$$

unde θ reprezintă unghiul format de vectorul de poziţie al punctului A cu sensul pozitiv al axei **Ox**, măsurat de observatorul A, iar E_D intensitatea cîmpului electric în punctul D, determinată de A.

Pentru observatorul B, vectorul de poziţie $\bar{r}$ formează cu sensul pozitiv al axei **Ox** un unghi θ′, dat de :

$$\operatorname{tg}\theta' = \frac{y}{x \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} = \frac{\operatorname{tg}\theta}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} \tag{7}$$

iar vectorul intensitate a cîmpului electric în D, formează cu sensul pozitiv al axei **Ox** un unghi θ'', dat de :

$$\operatorname{tg}\theta'' = \frac{E'_{y,D}}{E'_{x,D}} = \frac{E_y}{E_x \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} = \frac{\operatorname{tg}\theta}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} \tag{8}$$

Se constată că $\theta' = \theta''$ și în consecință și pentru observatorul B, vectorul intensitate a cîmpului electric are drept suport, în fiecare punct din spațiu, o dreaptă ce trece prin sarcina punctiformă care produce cîmpul. Dacă pentru A locul geometric al punctelor în care intensitatea cîmpului electric este aceeași ca mărime, este o sferă avînd centrul pe sarcina Q, pentru B acest loc geometric este dat de :

$$\frac{Q^2}{(4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r^2) \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)} \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \cdot \cos^2\theta\right) = k^2 \tag{9}$$

unde k reprezintă o constantă măsurată în V/m, iar r distanța de la sarcina punctiformă la punctul considerat al cîmpului. Liniile de forță ale cîmpului electric sesizat de B se prezintă ca în Fig. 4, ele fiind trasate

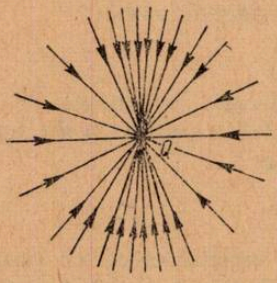


Fig. 4

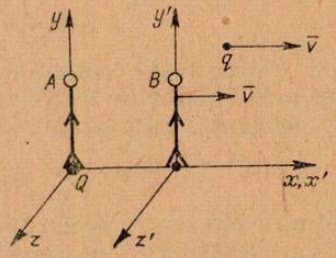


Fig. 5

în așa fel încît prin desimea lor să se evidențieze faptul că pentru o aceeași valoare a lui r, intensitatea cîmpului electric este minimă pentru $\theta = 0°$, respectiv $\theta = 180°$ și maximă pentru $\theta = 90°$, respectiv $\theta = 270°$.

Este evident că din modificarea aspectului liniilor de forță ale cîmpului electric, B nu poate trage concluzia că el s-ar afla în stare de mișcare rectilinie și uniformă, deoarece o astfel de modificare are loc și atunci cînd el s-ar afla în stare de repaus, iar sarcina producătoare a cîmpului s-ar deplasa față de el cu viteza $\bar{v}$.

În electrostatică, forța de interacțiune F, dintre două sarcini punctiforme aflate în stare de repaus, este dată de legea lui Coulomb :

$$F = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r^2} \tag{10}$$

Apare deci în mod firesc problema determinării forței de interacțiune dintre sarcini electrice aflate în mișcare și ne ocupăm pentru început de cazul cînd una dintre sarcini este fixă (Q), iar a doua (q) exe-

cută față de prima o mișcare rectilinie și uniformă de viteză $\bar{v}$ (Fig. 5). Fizicianul A, copleșit de noutatea problemei, o trece fizicianului B, care deplasîndu-se tot cu viteza $\bar{v}$ se află într-o situație favorizată, întrucît sarcina q se află față de dînsul în stare de repaus. B determină forțele :

$$\left.\begin{aligned} F'_x &= q \cdot E'_x \\ F'_y &= q \cdot E'_y \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

iar fizicianul A intrînd în posesia acestor date ține seama de faptul că între forțele măsurate de el (F_x, F_y) și forțele măsurate de B (F'_x ; F'_y), există legăturile :

$$\begin{aligned} F_x &= F'_x \\ F_y &= F'_y \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2} \end{aligned} \tag{47 s}$$

iar între intensitățile de cîmp măsurate de el (E_x ; E_y) și cele măsurate de B, legăturile (2) și (4), cu ajutorul cărora relațiile (10) devin :

$$\begin{aligned} F_x &= q \cdot E_x \\ F_y \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2} &= q \cdot E_y \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2} \end{aligned} \tag{11}$$

sau :

$$\left.\begin{aligned} F_x &= q \cdot E_x \\ F_y &= q \cdot E_y \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

relații ce evidențiază faptul că forța ce acționează asupra sarcinii de probă q, măsurată de un observator invariabil legat de sarcina ce produce cîmpul electric, Q, nu este influențată de mișcarea rectilinie și uniformă a sarcinii de probă.

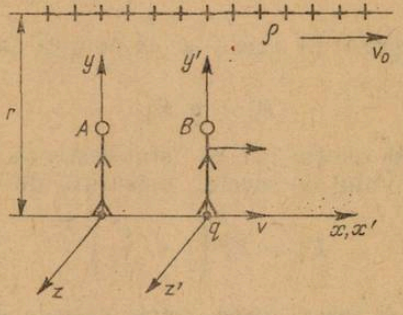


Fig. 6

Putem trece acum la cazul cînd ambele sarcini electrice ce interacționează se deplasează față de observatorul A, care determină forța de interacțiune dintre ele. Pentru a scăpa de complicațiile pe care le-ar atrage după sine faptul că distanța dintre sarcinile electrice ce interacționează ar varia în timp, alegem geometria simplificată prezentată în Fig. 6.

Un convoi liniar de sarcini electrice pozitive se deplasează cu o viteză constantă $\bar{v}_0$ față de fizicianul fix, A, pentru care densitatea liniară a sarcinii electrice pe convoiul considerat este ρ. Sarcina de probă q, se deplasează cu viteza $\bar{v}$ față de A, vectorii $\bar{v}_0$ și $\bar{v}$ fiind paraleli. Ca și în cazul precedent fizicianul A trece problema unui fizician B care se deplasează tot cu viteza $\bar{v}$ față de A și care se află în felul acesta în situația studiată mai sus. Fizicianul B judecă problema ce i-a fost încredințată în felul următor : Fizicianul A a determinat pe ρ în prezența contracției Lorentz, și în cazul cînd convoiul s-ar afla în stare de repaus el ar determina o densitate liniară de sarcină electrică mai mică și egală cu :

$$\rho \cdot \left(1 - \frac{v_0^2}{c^2}\right)^{1/2} \tag{13}$$

Convoiul deplasîndu-se față de B cu o viteză :

$$v' = \frac{v_0 - v}{1 - \frac{v_0 \cdot v}{c^2}} \tag{27 S}$$

densitatea liniară de sarcină electrică a convoiului determinată de el este :

$$\rho \cdot \left(1 - \frac{v_0^2}{c^2}\right)^{1/2} \cdot \left[1 - \frac{1}{c^2} \cdot \left(\frac{v_0 - v}{1 - \frac{v_0 \cdot v}{c^2}}\right)^2\right]^{-1/2} \tag{14}$$

și aplicînd teorema lui Gauss [4] el stabilește că intensitatea cîmpului electric produs de convoi în punctul în care se află sarcina q este dată de :

$$E'_y = - \frac{\left(1 - \frac{v_0^2}{c^2}\right)^{1/2} \cdot \rho}{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r \cdot \left[1 - \frac{1}{c^2} \cdot \left(\frac{v_0 - v}{1 - \frac{v_0 \cdot v}{c^2}}\right)^2\right]^{1/2}} \tag{15}$$

orientată în sensul negativ al axei y și că asupra sarcinii q acționează o forță :

$$F'_y = q \cdot E'_y \tag{16}$$

Fizicianul A folosind relația (47 S) stabilește că forța de interacțiune dintre sarcina q și convoiul de sarcini, măsurată de el este :

$$F_y = F'_y \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2} \tag{17}$$

relație ce mai poate fi scrisă după unele calcule simple și sub forma :

$$F_y = - \frac{q \cdot \rho}{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} + \frac{q \cdot \rho \cdot v_0 \cdot v}{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r \cdot c^2} \tag{18}$$

Ținînd seama de faptul că vitezea de propagare a luminii în vid este dată de relația :

$$c^2 = (\varepsilon_0 \cdot \mu_0)^{-1/2} \tag{19}$$

şi că $I = \rho \cdot v_0$ (20) reprezintă intensitatea curentului electric echivalent cu convoiul de sarcini considerat, relaţia (18) poate fi scrisă şi sub forma :

$$F_y = -\frac{\rho \cdot q}{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} + \mu_0 \cdot \frac{I \cdot q \cdot v}{2 \cdot \pi r} \tag{20}$$

Analizînd rezultatul obţinut, fizicianul A ajunge la concluzia că forţa măsurată de el, F_y, prezintă două componente dintre care prima :

$$F_{y,1} = -\frac{\rho \cdot q}{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \tag{21}$$

de natură electrostatică este sesizată de observatorii situaţi la distanţa r de convoiul de sarcini, independent de faptul că sarcina q sau convoiul de sarcini se află faţă de ei în stare de repaus sau de mişcare, iar a doua:

$$F_{y,2} = \mu_0 \cdot \frac{I \cdot q \cdot v}{2 \cdot \pi \cdot r} \tag{22}$$

tot de natură electrostatică, orientată în sensul pozitiv al axei y este sesizată doar de un observator faţă de care sarcina q se deplasează cu viteza $\overline{v}$ diferită de zero şi numai dacă viteza convoiului de sarcini faţă de el este de asemenea diferită de zero. Analizînd mai atent relaţia (22) fizicianul A îşi aduce aminte că a învăţat la timpul său că la o distanţă r de un conductor rectiliniu parcurs de un curent I, inducţia magnetică este dată de relaţia [4] :

$$B = \mu_0 \cdot \frac{I}{2 \cdot \pi \cdot r} \tag{23}$$

şi scrie în consecinţă relaţia (22) sub forma :

$$F_{y,2} = q \cdot v \cdot B \tag{24}$$

vectorul $\overline{B}$ fiind orientat, în concordanţă cu regula burghiului drept, în sensul negativ al axei z. Pentru a evidenţia faptul că forţa $F_{y,2}$ este orientată în sensul pozitiv al axei z, el scrie :

$$\overline{F}_{y,2} = q \cdot \overline{v} \times \overline{B} \tag{25}$$

şi spune că forţa Lorentz (25) este consecinţa unui efect relativist. Este uşor de arătat, repetînd calculele, că dacă viteza sarcinii q îşi schimbă sensul, forţa $F_{y,1}$ nu-şi schimbă sensul, în timp ce forţa $F_{y,2}$ îşi schimbă sensul.

4. Intensitatea cîmpului magnetic măsurată de diferiţi observatori ce execută unul faţă de altul o mişcare rectilinie uniformă

Se consideră în cele ce urmează o bobină aflată în stare de repaus faţă de A, avînd w spire pe unitatea de lungime şi fiind parcursă de un curent de intensitate I. Intensitatea cîmpului magnetic determinată de A, pe axa bobinei este :

$$H_x = w \cdot I \tag{26}$$

Observatorul B, care se deplasează cu viteza v față de bobină, constată, ca rezultat al contracției Lorentz, că bobina are :

$$w' = w \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{27}$$

spire pe unitatea de lungime și măsoară un curent de intensitate :

$$I' = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t'}$$

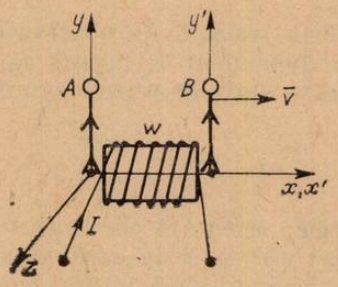


Fig. 7

unde $\mathrm{d}t'$ reprezintă timpul măsurat cu un cronometru aflat în repaus față de B. Cum însă între timpul $\mathrm{d}t$ măsurat cu un cronometru invariabil legat de A, și $\mathrm{d}t'$ există relația :

$$\mathrm{d}t' = \frac{\mathrm{d}t}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} \tag{198}$$

B obține :

$$I' = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = I \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2} \tag{28}$$

și determină o intensitate de cîmp :

$$H'_x = w' \cdot I' = H_x \tag{29}$$

rezultînd că intensitățile de cîmp magnetic măsurate de cei doi observatori sînt egale între ele.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Al. Stoenescu*, Introducere în teoria relativității, Editura Tehnică, București, 1964
[2] *E. M. Purcell*, Electricity and Magnetism (Berkeley Physics Course) Volume II Mc Graw-Hill 1966
[3] *J. C. Zorn, G. E. Chamberlain. V. W. Hughes*, Phys. Rev. 129, 2566 (1963)
[4] *Th. V. Ionescu*, Electricitatea, Editura de Stat Didactică și Pedagogică, București 1962

ADSORBȚIA SUBSTANȚELOR ORGANICE PE POLIMERI MACROPOROȘI SINTETICI

I. PETRARIU, I G. POINESCU***, Iași

Substanțele adsorbante de tipul cărbune activ, silicagelii naturali, diatomiții, kiselgur cît și aluminosilicații au constituit pînă în ultimul timp principalii produși utilizați la adsorbția substanțelor organice. Pe lîngă aceștia, în natură se găsesc cantități imense de produși naturali ca: cenușile vulcanice, materii organice fibroase, substanțe albuminoide, produși de descompunere a rocilor, etc., care manifestă importante proprietăți adsorbante. Structura acestor substanțe este fie amorfă, fie cristalină slab dezvoltată.

Deși acești produși au o suprafață apreciabilă, evaluată între 300—400 m^2/g cît și pori a căror rază variază între 20—50Å, ei nu au putut fi utilizați decît în acele procese de adsorbție unde moleculele organice absorbite aveau dimensiuni relativ mici și nu se impunea o oarecare selectivitate.

Acest fapt a determinat găsirea u nor noi substanțe adsorbante sintetice care să răspundă problemelor mult mai complicate apărute în ultimul timp în tehnologia chimică, privind purificarea și separarea substanțelor asemănătoare din punct de vedere chimic, fabricarea unor produse cu structuri complexe, antibiotice, vitamine, hormoni, alcaloizi sau preparate proteice active (antigeni, anticorpi, enzime, virusuri etc.).

Pe de altă parte, dezvoltarea vertiginoasă a unor ramuri industriale are drept consecință generarea de cantități considerabile de ape uzate, cu un conținut ridicat de materii organice și care duc la o poluare puternică a apelor naturale. Ca urmare, folosirea apelor de rîuri în scopuri industriale cît și ca ape potabile întîmpină mari inconveniente datorită conținutului foarte ridicat de materii organice.

Toate aceste necesități, au determinat sinteza unor polimeri macroporoși cu proprietăți adsorbante deosebite, pentru fixarea și eluția materiilor organice. Ei pot îndeplini două funcții: fie adsorbția materiilor organice aflate ca impurități în mediul supus purificării lăsînd produsul de bază purificat, fie adsorbția selectivă a produșilor de reacție rezultați (aldehide, cetone, alcooli) urmată de desorbția acestora.

Astfel, după 1961 în urma unor studii minuțioase au fost sintetizați o gamă variată de polimeri macroporoși pe bază de stirendivinilbenzen-acrilonitril sau alți monomeri care sînt utilizați ca atare în procesul de adsorbție a substanțelor organice cît și polimeri macroporoși reticulați de tipul schimbătorilor de ioni.

Primele aplicații industriale a acestor polimeri adsorbanți au apărut în 1965 (1).

Sinteza polimerilor macroporoși adsorbanți

Primele substanțe macromoleculare cu proprietăți adsorbante destinate reținerii substanțelor organice au fost obținute prin policondensare. Acestea sînt rășini schimbătoare de ioni ce posedă un spectru de aplicare foarte larg însă o stabilitate chimică nesatisfăcătoare în special în mediul

* Șef sector
** Cercet. șt. princ., Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni"

alcalin, cît şi o rezistenţă mecanică redusă. Astăzi se mai întrebuinţează încă un polimer adsorbant bazic obţinut prin condensarea unor amine aromatice şi formaldehidă cît şi polialchilamine şi epiclorhidrină cu rezultate satisfăcătoare la purificarea zemurilor şi a siropurilor de zaharuri. Dezavantajul acestor polimeri adsorbanţi constă în faptul că prezintă o structură poroasă redusă şi neuniformă ce-i face improprii folosirii în majoritatea cazurilor unde se cere un anumit grad de selectivitate şi o bună rezistenţă mecanică. Această dificultate a fost rezolvată cu succes prin sinteza unor noi tipuri de polimeri adsorbanţi de polimerizare.

Procedee de obţinere a polimerilor macroporoşi adsorbanţi prin polimerizare

Sinteza acestor polimeri se poate realiza prin mai multe procedee :

1) obţinerea scheletului macroporos reticulat şi introducerea grupărilor ionogene în copolimerul preformat.

2) introducerea grupelor ionogene în structura liniară a polimerului urmată de o reacţie de reticulare.

3) polimerizarea monomerilor ce au deja grupări ionogene.

Primul procedeu este cel mai răspîndit şi cu ajutorul lui se obţin astăzi majoritatea polimerilor macroporoşi, aşa încît în cele ce urmează, va fi dezvoltat acest procedeu.

Obţinerea scheletului macroporos.

În sinteza scheletului macroporos trebuie să se ţină seama de particularităţile structurii ionilor sau moleculelor organice ce urmează să fie adsorbite, de hidrofilia sau hidrofobia scheletului, de permeabilitatea sa pentru ioni organici, de mărimea şi viteza lor de deplasare în microcanalele polimerului, etc. În studiile efectuate cu ajutorul difuziei luminii se menţionează dimensiuni ale particulelor organice între 20 şi 100 Å. În soluţii apoase, se produc asociaţii moleculare ce determină formarea de particule mult mai mari, depăşind 300Å.

Se cunosc astăzi două tipuri de polimeri cu proprietăţi adsorbante : polimeri standard, convenţionali sau de tip gel care sînt caracterizaţi printr-o microporozitate şi polimeri macroporoşi ce prezintă o macroporozitate.

Microporozitatea definită şi porozitate aparentă, ascunsă sau pseudoporozitate este determinată de volumul ocupat de un solvent dat într-un polimer umflat. De aceea, microporozitatea este o mărime variabilă, determinată de structura chimică a reţelei polimerului, adică de gradul de flexibilitate al catenelor longitudinale, de frecvenţa legăturilor transversale cît şi de reacţia polimer-dizolvant. Deci microporozitatea se dezvoltă numai într-un polimer umflat şi este incomparabil mai mică în raport cu acelaşi polimer în stare uscată.

Macroporozitatea, definită şi porozitate evidentă sau adevărată este determinată de spaţiul liber real aflat în granulele de polimer în stare uscată, şi care rămîne nemodificată cînd polimerul este umed.

Macroporozitatea polimerilor se determină prin procedeele obişnuite folosite pentru estimarea suprafeţii specifice, umplînd suprafaţa liberă a particulelor cu un lichid inert care poate fi : mercur, alcool metilic, ciclohexan sau chiar cu gaze urmată de desorbţia acestora şi, măsurarea volumului adsorbit.

Din cele relatate rezultă că polimerii convenţionali de tip gel nu sînt interesanţi sub aspectul adsorbţiei întrucît prezintă o suprafaţă specifică mică (sub 0,1 m^2/g), iar diametrul mediu al porilor nu depăşeşte valoarea de 40 Å, din care considerente, în cele ce urmează se vor trata factorii mai importanţi care intervin în sinteza polimerilor macroporoşi adsorbanţi.

Pentru realizarea scheletului macroporos se copolimerizează una sau mai multe monoolefine care formează catene longitudinale cu o diolefină care creează punţi transversale între catene în prezenţa unei substanţe inerte care este inclusă în copolimer, urmînd ca, după reacţie să fie eliminată prin extracţie cu un solvent adecvat.

Reacţia de copolimerizare poate fi iniţiată cu peroxizi, hidroperoxizi sau azocompuşi şi condusă după procedeul de copolimerizare în suspensie, obţinîndu-se granule sferice sub forma de perle. Dispersarea sistemului de monomeri în apă este asigurată de o agitare puternică a acestora, iar stabilizarea picăturilor rezultate se realizează cu un coloid de protecţie care previne alipirea particulelor între ele. Dispersarea amestecului de reactanţi în mediu apos trebuie să aibă loc în condiţiile unei stabilităţi maxime a emulsiei în decursul întregii perioade de obţinere a copolimerului. Această problemă este destul de complicată dacă se ţine cont de faptul că temperatura mediului de reacţie creşte de la 20° la 90°C, iar vîscozitatea picăturilor variază de la circa 0,3 poise pînă la starea solidă.

Drept coloid de protecţie se foloseşte alcoolul polivinilic, polietilenoxizii, carboximetilceluloza, metilceluloza ,etc.

Copolimerii macroporoşi cei mai răspînditi sînt obţinuţi din stiren şi divinilbenzen în prezenţa unei substanţe inerte denumită „mediu diluant" sau „mediu inert".

Ca mediu diluant se utilizează fie substanţele organice cu moleculă mică (toluen, etilbenzen, 1,2 dicloretan, tetraclorură de carbon, etc.) fie compuşi macromoleculari (polistiren, esterii acidului poliacrilic, poliacetatul de vinil, etc.). Componenta inertă este solubilă în monomeri sau se poate amesteca cu ei, astfel încît ea este înglobată în timpul polimerizării în perla de polimer. După terminarea reacţiei de polimerizare inertul este extras fie cu un solvent adecvat sau cu vapori de apă, lăsînd în interiorul perlei o reţea de canale dispuse mai mult sau mai puţin ordonat şi a căror diametru este funcţie de natura inertului utilizat.

În fig. 1 se poate vedea structura interioară a unui copolimer macroporos mărită la microscopul electronic; în fig. 2, aspectul exterior al perlelor de copolimer macroporos mărite la un microscop obişnuit. Se crează astfel o macrostructură buretoasă în care, pentru a-i conferi şi o rezistenţă mecanică adecvată, se introduce o cantitate mărită de agent de reticluare, respectiv de divinilbenzen.

Întrucît prin polimerizarea stirenului cu divinilbenzen în prezenţa unui inert se obţin polimeri macroporoşi hidrofobi care prezintă oarecare rigiditate, în ultimii ani s-a recurs la copolimerizarea simultană a trei comonomeri în prezenţa aceluiaşi inert, obţinîndu-se un terpolimer cu proprietăţi fizico-mecanice îmbunătăţite, ce posedă o porozitate, elasticitate şi un grad de hidrofilie sporită. Cel mai frecvent, drept al treilea comonomer se utilizează acrilonitrilul sau în cazuri mai rare metacrilaţii de alchil care conferă scheletului un grad suplimentar de hidrofilie.

Fig. 1. Structura interioară a unui copolimer macroporos mărită la un microscop electronic.

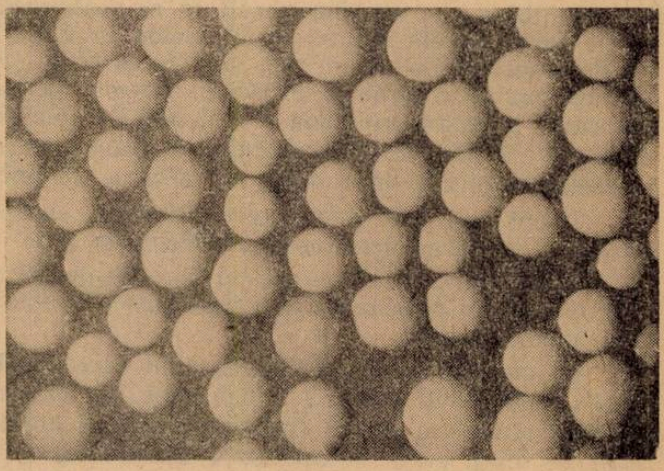
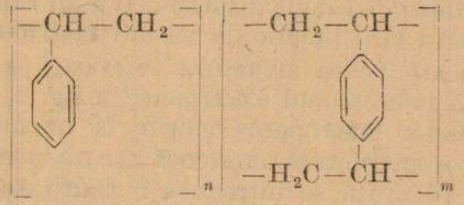
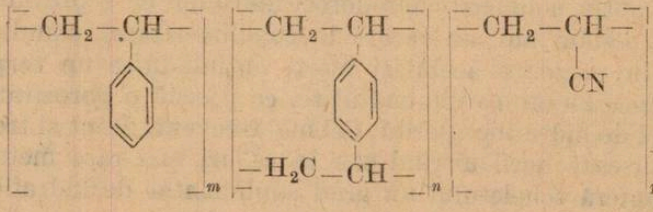


Fig. 2. Aspectul exterior al perlelor de copolimer macroporos mărită la un microscop obişnuit

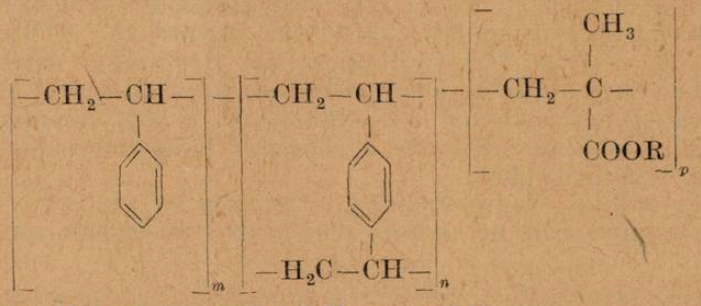
Structura chimică a copolimerului macroporos binar formată din stiren şi divinilbenzen poate fi reprezentată astfel :



În cazul polimerizării a trei monomeri din care cel de al treilea comonomer este acrilonitrilul, structura chimică va fi :



Prin înlocuirea acrilonitrilului cu metacrilat de alchil se obțin structuri de forma :



În care R poate fi : CH_3, C_2H_5 sau nC_4H_9.

Pentru obținerea unor copolimeri macroporoși pe bază de stiren cu o structură mai afînată, se pot folosi în locul divinil-benzenului diolefine ca : alilmetacrilat, dialilmaleinat, etilenglicol-dimetacrilat, etc.

În acest caz, copolimerizarea decurge cu o viteză mai mică, iar gradul de reproductibilitate a polimerului este mai mic. De asemenea, sînt posibile reacții de polimerizare a agenților de reticulare mai sus citați cu ei înșiși, formînd niște microgeluri care sînt repartizați neuniform în perla de copolimer și nu pot fi îndepărtați prin extracție. Din aceste considerente reticularea catenelor liniare cu aceste diolefine se face în cazuri mai speciale.

Introducerea grupărilor ionogene în copolimerul preformat.

Funcție de natura grupărilor ionogene introduse în scheletul macromolecular poros, se pot obține cationiți puternic și slab acizi sau anioniți puternic sau slab bazici. Modul de obținere a acestor schimbători de ioni a făcut obiectul unei lucrări publicate anterior (2).

Caracteristicile funcționale ale polimerilor macroporoși adsorbanți

Printre proprietățile fizico-chimice de bază ale polimerilor macroporoși amintim :

— adsorbția cu ușurință de molecule organice cu greutate moleculară mare, permițînd în același timp și o bună eluare a lor, datorită unei suprafețe specifice ce poate atinge 900 m^2/g de polimer poros și un diametru mediu al porilor de peste 1300 Å.

— prezintă o bună rezistență mecanică și o stabilitate chimică și termică sporită.

— pot fi folosiți cu randament maxim și în medii neapoase, întrucît își mențin și în aceste condiții porozitatea.

— domenii de utilizare în limite largi de pH.

— consum scăzut de apă de spălare după regenerare.

Posibilitățile de utilizare ale polimerilor macroporoși adsorbanți

Datorită posibilităților multiple de utilizare a acestor polimeri în cele ce urmează vom reda aplicațiile lor cele mai frecvent întîlnite.

Industria farmaceutică. O problemă de mare importanță practică este utilizarea acestor polimeri adsorbanți la purificarea ionilor organici complecși cu volum mare respectiv : antibiotice, vitamine, alcaloizi, etc.

Pînă acum, se utilizau în acest scop, schimbători de ioni cu structură gel în care catenele longitudinale ale polimerului erau slab reticulate astfel încît aceştia se gonflau puternic şi deveneau permeabili pentru ionii mari. În acest mod s-au adsorbit antibiotice în care $M = 600 - 800$ sau insulină cu $M = 12000$. Dezavantajul acestor structuri în care adsorbţia se face numai prin umflarea polimerului, constă şi în faptul că o parte din grupările funcţionale ale schimbătorului de ioni, reacţionează cu impurităţile cu molecule mici care se elueză ulterior împreună cu produsul valoros, impurificîndu-l.

Pentru sorbţia streptomicinei din lichidul de cultură s-a utilizat un ionit cu un grad mare de umflare şi cu grupe funcţionale mult distanţate.

Polimerii macroporoşi adsorbanţi au rezolvat aceste probleme într-un mod mult mai elegant, prin crearea de macropori în care sînt grefate grupări ionogene acide sau bazice, capabile să reţină ionii mari ai antibioticilor. Funcţie de natura antibioticului şi de volumul său molecular, se pot sintetiza polimeri cu o macroporozitate adecvată scopului propus.

O altă direcţie importantă în care polimerii macroporoşi adsorbanţi încep să-şi găsească aplicaţii cu randamente bune este adsorbţia proteinelor şi acizilor nucleici. Pînă în prezent se foloseau schimbători de cationi tip gel care aveau dezavantajul că prin adsorbţia proteinelor se formau legături de hidrogen între grupările sulfonice de pe cationit şi grupările peptidice ale proteinei, fapt care distrugea structura spiralată a proteinei. De asemenea, porţiunile hidrofobe, alături de grupele ionogene hidrofile, din structura cationului au o influenţă nefavorabilă asupra adsorbţiei. Pentru a evita parţial aceste dificultăţi, s-au utilizat schimbători de ioni pe bază de celuloză sau amidon. Astăzi, ei sînt înlocuiţi de polimerii macroporoşi adsorbanţi care au dat rezultate mult mai bune şi care promit extinderea aplicabilităţii lor la principalele preparate medicinale de tipul serurilor, vaccinurilor, anticorpilor, fermenţilor, hormonilor proteici, etc.

Purificarea apelor industriale. Cea mai mare parte a producţiei mondiale de schimbători de ioni se utilizează la tratarea apei în vederea dedurizării şi demineralizării ei parţiale sau totale. Adsorbţia substanţelor organice din aceste ape a fost posibilă numai cu ajutorul polimerilor macroporoşi adsorbanţi.

Prin crearea unor pori de mărime egală cu cea a moleculelor organice ce urmează să fie reţinute şi grupe ionogene adecvate, se pot reţine majoritatea materiilor organice din ape, fapt foarte important pentru industria energetică unde se cere o apă lipsită total de substanţe organice.

Industria alimentară. În această ramură este nevoie de mari cantităţi de apă industrială purificată de substanţele organice pentru a înlătura fenomenele de floculare, produsele preparate ca : bere, coniac, lichioruri etc. urmînd să se menţină timp îndelungat limpezi. De asemenea în industria zahărului, polimerii macroporoşi adsorbanţi s-au dovedit net superiori celor convenţionali atît sub aspectul reţinerii substanţelor organice cît şi al stabilităţii lor fizice şi chimice.

Industria chimică. Polimerii macroporoşi s-au dovedit buni adsorbanţi pentru impurităţile gazoase din hidrocarburile diolefinice destinate polimerizării, în care gradul de puritate trebuie să fie de ordinul sutimilor sau miimilor de procente.

Polimerii adsorbanți de tipul anioniți în formă CN sau bisulfitici, prezintă o selectivitate mărită față de aldehidă sau cetone, pe cînd cationiții în formă H, adsorb fenolul. Polimerii cu grupe de acid boric, adsorb selectiv alcoolii polibazici și hidrații de carbon. Polimerii ce conțin unități structurale de tip cetonic — respectiv metil-vinilcetonă — manifestă o adsorbție selectivă față de acetilenă.

După cum rezultă din cele relatate, posibilitățile de aplicare a acestor tipuri de polimeri sînt nelimitate. Sinteza lor reprezintă un pas important pe calea lărgirii domeniilor de utilizare, a simplificării proceselor tehnologice și a măririi randamentelor acestora.

La noi în țară, în urma unei colaborări fructuoase între Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" și C.C. Victoria s-a realizat sinteza unui tip de polimer macrosporos adsorbant bazic.

BIBLIOGRAFIE

1. *D. S Dowing* și *R. Hethrington* „Macroreticular Ion Exchange Resins" International Water Conference, Pittsburg, Pa. oct. 1965
2. *I. Petrariu* și *A. Carpov* „Revista de Fizică și Chimie" seria A, vol. VII, 1970, pag. 288

NATURA ATOMILOR DE HIDROGEN ÎN APA IRADIATĂ

Prof. *NĂSTASE MARIA*, Mircești—Vrancea

Nu putem vorbi despre apa iradiată înainte de a menționa cîteva lucruri despre „Chimia radiațiilor" — o ramură nouă a chimiei care s-a dezvoltat în ultimul deceniu.

Utilizarea energiei atomice în scopuri pașnice este o problemă de actualitate. Una dintre ideile de bază în această direcție este și aceea a preparării unor compuși utili, de importanță industrială, sub acțiunea radiațiilor de mari energii.

Studiul transformărilor chimice care au loc în apă și în soluțiile apoase iradiate a constituit obiectul unui număr mare de lucrări în literatura de specialitate. De la primul proces radiolitic observat și studiat de către Curie și Debierne, pînă la rezultatele teoretice și experimentale pe care le posedă în prezent" chimia radiațiilor", s-a străbătut un drum care ridică noi și noi probleme ce urmau să fie elucidate : explicarea mecanismului de interacțiune a radiațiilor cu apa și soluțiile apoase, identificarea speciilor ce se formează la radioliza apei, stabilirea reacțiilor la care acestea pot participa.

Precizarea speciilor ce se formează la radioliza apei permite să se ajungă la o interpretare corectă a proceselor ce au loc în soluții sub influența radiațiilor, la obținerea unor date cinetice importante privind reacțiile dintre produșii de radioliză și substanțele dizolvate, la elucidarea mecanismului multor procese oxido-reductoare care au loc în aceste sisteme, dînd posibilitatea prevederii efectelor ce pot fi produse de radiații în diferite soluții apoase.

În fază gazoasă există numai o stare de hidrogen atomic care intră în reacție, al cărei spectru a fost studiat încă din anul 1949 de către Nafe și colaboratorii săi. Într-un mediu polar, cum este apa, apare o situație puțin diferită. O moleculă dizolvată în apă poate să existe sub forma acidă sau bazică. Radicalii liberi se presupune că există în aceste două forme, dar nu s-a obținut o evidență directă a acestui fapt.

Pentru atomul de hidrogen, ca produs radicalar intermediar în radioliza apei, se presupune un echilibru între forma bazică e_{aq} (electron hidratat) și cea acidă H_2^+, reprezentat de Allen și Schwarz.

$$e_{aq}H^+ \rightleftarrows H \rightleftarrows H_2^+$$

O confirmare a acestui lucru este posibilitatea atomului de hidrogen de a fi agent reducător și oxidant. Soluțiile de săruri feroase și ioduri, sînt oxidate cu un randament mare, prin iradiere.

În mod analog atomii de hidrogen formați prin descărcări în hidrogenul gazos determină oxidarea soluțiilor de $FeSO_4$ și iodură. În fiecare caz se poate presupune că un atom de hidrogen și un ion H^+ dau reacții de tipul:

$$H + H^+ + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + H_2$$

$$H + H^+ + I^- \rightarrow 1/2\, I_2 + H_2.$$

Weiss presupune că atomul de hidrogen în soluții acide poate exista în echilibru cu forma acidă H_2^+, acesta fiind presupus agentul oxidant care reacționează cu Fe^{2+} și I^-.

Altă propunere (M. Lefort) dă un mecanism prin extragerea atomului de hidrogen de la o moleculă de apă coordinată cu Fe^{2+}

$$Fe^{2+} \cdot H_2O + H \rightarrow H_2 + Fe\,(OH)^{+2}$$

Un mecanism similar pentru I^- este mai puțin plauzibil deoarece el este mai puțin hidratat ca Fe^{2+}.

Lucrări mai recente (C. Czapshi, Steine, Jortner) prezintă dovezi în cinetica oxidării I^- de către hidrogenul gazos care pare să favorizeze schema ce conduce la formarea ionului H_2^+, dar modelul fizic al acestui sistem este complicat și tratarea cinetică nu este convingătoare.

Reacțiile discutate mai sus se petrec în mediu acid, unde electronul hidratat nu se manifestă ca atare, deoarece intră imediat în reacție cu ionul H^+ formînd hidrogen atomic, care în prezența ionilor H^+ manifestă proprietăți oxidante.

Reacția de convertire a electronului hidratat în hidrogen atomic în mediu acid este foarte rapidă, în soluții acide radicalul reducător găsindu-se practic numai sub forma hidrogenului atomic. În anul 1959, Barr și Allen au semnalat faptul că la radioliza soluțiilor neutre conținînd H_2 și O_2, atomul de hidrogen rezultat din reacția $H_2 + OH \rightarrow H + OH$, reacționează mai încet cu apa oxigenată decît cu oxigenul, în timp ce radicalul H rezultat din radioliza soluțiilor care nu conțin hidrogen molecular reacționează cu apa oxigenată și cu oxigenul cu aceeași viteză. Autorii au tras de aici concluzia că există două feluri de hidrogen atomic și anume: unul este hidrogenul atomic propriu zis, notat inițial cu $H^\cdot$, iar altul este forma bazică a acestuia, adică electronul hidratat. Hidrogenul atomic $H^\cdot$, rezultat din reacția hidrogenului molecular cu radicalul liber OH, reac-

ţionează repede cu oxigenul formînd radicalul hidroperoxidic, după reacţia : $H + O_2 \rightarrow HO_2$

Cu apa oxigenată reacţionează mai încet conform reacţiei :

$$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O.$$

Dovezi asupra existenţei a două entităţi reducătoare rezultate din radioliza apei s-au adus prin determinarea vitezei relative şi absolute de reacţie în mediu acid şi bazic. Astfel Anderson şi Hart ajung la concluzia că radicalul reducător în mediu neutru reacţionează cu H_2O_2 şi O_2 de cinci ori mai repede decît în mediu acid, arătînd că acest radical nu se găseşte în aceeaşi formă în cele două medii.

Jortner, studiind comportarea atomilor de hidrogen produşi prin descărcări electrice şi introduşi în soluţia apoasă de studiat, a ajuns la concluzia că forma acidă a speciei reducătoare din soluţia iradiată este hidrogenul atomic, rămînînd ca forma bazică în soluţiile neutre şi alcaline să fie electronul hidratat.

În afara diferenţelor dintre vitezele de reacţie, aceste două forme de existenţă a radicalului reducător conduc în anumite cazuri la produşi de reacţie diferiţi. Unii cercetători (B. Czapshi, H. A. Schwarz) au determinat sarcina radicalului reducător în soluţii neutre ca fiind (—1), confirmînd astfel faptul că acesta există sub forma electronului hidratat. Cu toate acestea s-a arătat pe de altă parte, că în soluţii neutre 20% din radicalul reducător se găseşte totuşi sub formă de hidrogen atomic rezultat din reacţiile următoare :

$$H_2O \rightarrow OH + H$$

$$H^+_{aq} + e_{aq} \rightarrow H.$$

Studii asupra formelor radicalilor rezultaţi din radioliza apei au fost întreprinse şi de alţi cercetători (Dainton, D.B. Peterson) care reprezintă prin Ha, Hb, Hc formele corespunzătoare ale radicalului reducător în sistemele apoase radiolizate, respectiv electronul hidratat,atomul de hidrogen, şi ionul H_2^+.

De asemenea, Hayon şi Allen au adus dovezi în sprijinul teoriei existenţei a două forme de hidrogen atomic în chimia radiaţiilor apei.

Stabilitatea formelor radicalului reducător în apă şi soluţii apoase, pe lîngă faptul că explică mecanismul diferitelor reacţii de reducere la care participă una dintre forme, ajută şi la studierea contribuţiei pe care o aduce fiecare formă la formarea hidrogenului molecular. Anderson şi Hard, plecînd de la ipoteza că produşii moleculari de radioliză ai apei, H_2 şi H_2O_2, provin de la radicalii H şi OH produşi iniţial în concentraţii mari de-a lungul traiectoriei de ionizare, au studiat procesul de diminuare a randamentului de hidrogen molecular în mediu acid şi neutru. Cele două forme, electronul hidratat şi atomul liber de hidrogen avînd constante de viteză diferite pentru reacţia cu apa oxigenată, vor aduce un anumit aport la acest proces.

În acidul sulfuric 0,8 n se presupune că ionii H^+ sînt în concentraţie suficient de mare pentru a converti toţi electronii hidrataţi în atomi de hidrogen, specia reducătoare fiind reprezentată deci numai prin atomul liber de hidrogen. Reacţiile de mai jos :

$$e_{aq} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + OH$$

$$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$$

exprimă procesele ce au loc datorită prezenței H_2O_2. Eficiența relativă a reacțiilor de mai sus în reducerea formării hidrogenului poate fi dedusă prin calcularea concentrației de apă oxigenată care trebuie să fie mai mică decît randamentul inițial de hidrogen prin aceeași cantitate proporțională în soluții neutre și acide.

Și pentru radicalul oxidant s-au identificat diferite forme de existență.

Atomul liber de hidrogen este o specie radicalară transzientă, ce rezultă din radioliza apei și a cărei existență este demonstrată de cîteva fapte concludente. O serie de cercetători au obținut în soluții iradiate reacții de reducere analoage cu cele produse de atomii de hidrogen obținuți prin descărcări de înaltă frecvență în hidrogenul gazos.

Aceasta a condus la ideea existenței atomului de hidrogen ca produs radicalar în apa iradiată. Pe de altă parte, atomul de hidrogen împreună cu radicalul liber OH au fost identificați în structura unor molecule considerate captori de radicali liberi.

În afara acestor dovezi indirecte ale existenței atomilor de hidrogen, dubletul caracteristic hidrogenului atomic în spectrul de rezonanță paramagnetică constituie o metodă directă de identificare a sa. Unii autori (J. Rabani, J. Fenger) au obținut date prețioase asupra existenței atomului de hidrogen cît și a vitezei de reacție H + H, din determinări de spectru UV al radicalilor H și OH, din radioliza în puls a soluțiilor apoase. Aceasta este o metodă directă de determinare, foarte concludentă pentru existența atomilor de hidrogen în soluțiile iradiate, permițînd în același timp și studierea efectului pe care-l are oxigenul asupra tranziției, fiind un captor de atomi de hidrogen.

Identificîndu-se spectrul speciei rezultate în prezența oxigenului și comparîndu-se cu cel al radicalului HO_2 s-au găsit bune concordanțe.

O dovadă în plus a existenței atomului de hidrogen în apa iradiată.

ASUPRA TEORIEI MODELĂRII CA INSTRUMENT DE CERCTARE ÎN FIZICĂ

ION MIHAI MARINESCU, Iași*

Teoria modelării ca metodă de cercetare științifică și în particular în fizică este astăzi bine cunoscută ca avînd posibilități euristice deosebit de puternice. De aceea, consider că pentru un fizician este absolut necesar să cunoască în profunzime fondul acestei teorii, cu toate că ea nu constituie o caracteristică esențială a fizicii sau chimiei, deoarece puterea ei de generalizare ca metodă de cercetare este foarte mare, aplicîndu-se în cele mai diferite domenii de activitate științifică.

Este totuși o greșeală să se confunde analogiile formulelor matematice corespunzătoare diferitelor domenii, cu însăși esența procesului de modelare. Desigur, aceste analogii ale formulelor matematice corespunzătoare la două domenii diferite constitue numai un *caz particular al teoriei și nu teoria însăși*. Sub acest aspect au fost tratate analogiile dintre opti-

* Institutul Politehnic.

ca geometrică şi mecanica analitică, stabilite de Hamilton şi continuate de Schrödinger pentru optica ondulatorie, care l-au condus după cum se ştie, la mecanica ondulatorie. (Vezi articolele: „Asupra analogiilor mecano-optice Hamilton-Schrödinger din R.F.C.A. Nr. 1—1968, Nr.1—1969 şi Nr. 9—1969. De asemenea se mai poate consulta articolul „Analogii în fizică şi posibilitatea modelării prin analogie. Cazul ecuaţiilor de propagare", de George Ionescu din R.F.C.A. Nr. 2—1970).

De asemenea, se ştie că de exemplu mecanica cuantică nerelativistă poate fi interpretată în sensul mecanicii matriciale a lui Heisenberg — Born Jordan, unde variabilelor conjugate q, p, care intervin în ecuaţiile mecanicii analitice li se substituie matricile corespunzătoare, alcătuind astfel ecuaţiile matriciale care constituie mecanica matricială. Dar variabilelor conjugate q, p, li se pot substitui operatorii corespunzători în sensul lui Schrödinger, alăcuind astfel ecuaţii operatoriale care intervin în mecanica ondulatorie de Broglie — Schrödinger. Fiecărei matrici sau ecuaţii matriciale, din mecanica matricială, îi corespunde un operator, respectiv ecuaţie operatorială, din mecanica ondularorie şi invers. Putem interpreta deci mecanica cuantică fie folosind *modelul* matricial, fie cel operatorial. În unele cazuri este mai comodă cercetarea pe modelul matricial, în altele pe cel operatorial. În toate aceste exemple a fost vorba numai de anologii exprimate între relaţii matematice.

Să trecem acum la un exemplu luat din matematică, dar care poate fi foarte util pentru fizică: ce analogie formală există între o ecuaţie algebrică de gradul întîi cu două necunoscute şi o linie dreaptă situată într-un plan? Ce analogie formală există între perechea de coordonate (x, y), şi un punct situat în plan? Cu toate acestea, geometria euclidiană a curbelor plane constituie un model pentru ecuaţiile algebrice de forma $f(x,y) = 0$, de diferite grade; geometria analitică a lui Descartes constituie un exemplu strălucit de modelare, fie a algebrei prin geometrie, fie a geometriei prin algebră, cu toate că între ecuţaie şi curbă nu există nici un fel de analogie formală.

Atît şi este suficient spre a vedea că a reduce modelarea la simple analogii formale este o eroare sau cel puţin înseamnă a reduce enorm posibilităţile procedeelor de modelare. Desigur, după cum am mai spus, analogiile constituie numai cazuri particulare de modelare, modelarea implicînd analogiile formale ale ecuaţiilor şi nu invers.

Scopul articolului de faţă constă într-o punere la punct axată în special pe logică şi mai puţin pe intuiţie, în ce priveşte fundamentarea corectă a procesului de modelare în general.

Teoria modelării, care s-a impus în ultimul timp, constituie un procedeu de cercetare cu posibilităţi de aplicare în cele mai diferite domenii ale ştiinţei şi tehnicii. Noţiunile de model şi modelare au căpătat o semnificaţie atît de largă prin trăsăturile generale care decurg din însăşi legile modelării, încît astăzi se poate spune că modelarea constituie un mijloc de investigaţie deosebit de util şi fecund, aplicabil oricărei discipline şi în particular în fizică. Modelarea, deşi îşi are originea în matematică, a depăşit actualmente domeniul strict al acestei ştiinţe căpătînd largi posibilităţi de aplicare în oricare alt domeniu.

În cele ce urmează, voi începe prin a expune trăsăturile esenţiale caracteristice oricărui proces de modelare.

Să considerăm un sistem S_0 ale cărui proprietăţi urmează a fi modelate şi pe care îl numim obiect modelat sau original (**O**)

Pentru ca un alt sistem S_M să constituie un model **M** al originalului **O**, trebuie să existe între cele două sisteme anumite corespondenţe obiective, care în unele cazuri se pot traduce prin analogii formale — nu însă întotdeauna — ce rezultă din legile care guvernează ambele sisteme. Corespondenţele acestea pot fi stabilite în mai multe privinţe şi anume : în privinţa constituţiei materiale, a structuralităţii şi a funcţionalităţii. Pe baza acestor analogii, se poate înlocui originalul cu modelul, în ce priveşte proprietăţile care constituie obiectul analogiilor.

Recurgem la următorul raţionament pentru a transforma pe original rezultatele obţinute pe model : fie P_1^0, $P_2^0 \ldots P_n^0$ un grup de proprietăţi ale originalului, căruia îi corespunde un grup de proprietăţi $P_1^M, P_2^M \ldots P_n^M$ ale modelului ; dacă din proprietăţile acestea ale modelului rezultă proprietatea P_{n+1}^M a modelului, trebuie să admitem existenţa unei proprietăţi corespunzătoare P_{n+1}^0 a originalului, care rezultă din grupul de proprietăţi P_1^0, $P_2^0 \ldots P_n^0$ ale orginalului.

Proprietăţile P_1^0, $P_2^0 \ldots P_n^0$ ale originalului se referă la o mulţime S_0 de obiecte care posedă aceste proprietăţi, iar proprietăţile P_1^M, $P_2^M \ldots P_n^M$ la o mulţime S_M de obiecte ale modelului. Se pot prezenta două cazuri şi anume : 1°. Între fiecare element aparţinînd mulţimii S_0 şi fiecare element aparţinînd mulţimii S_M se poate stabili o corespondenţă biunivocă. În acest caz, spunem prin definiţie că modelul **M** este *izomorf* cu originalul **O** sau că avem aface cu o modelare izomorfă. 2°. Fiecărui element aparţinînd mulţimii S_0 îi corespunde cel puţin un element aparţinînd mulţimii S_M (fără să excludem cazul cînd i-ar corespunde mai multe, deşi nu luăm în consideraţie decît unul) şi invers, fiecărui element aparţinînd mulţimii S_M îi corespunde cel puţin un element aparţinînd mulţimii S_0 (de asemenea fără să excludem cazul cînd i-ar putea corespunde mai multe). În cazul acesta spunem că originalul nu este izomorf cu modelul sau că avem a face cu o modelare *neizomorfă*.

După cum se vede, procesul de modelare este caracterizat prin existenţa, între original şi model, a unor corespondenţe obiective, care ne procură posibilitatea de a înlocui în anumite privinţe originalul cu modelul şi prin existenţa unor reguli de trecere de la informaţiile obţinute pe model la informaţiile obţinute pe original.

În orice proces de modelare apar deci trei momente distincte şi anume : a) trecerea de la original la model ; b) cercetarea pe model : c) transferul pe original al rezultatelor obţinute pe model.

Avantajul unei cercetări pe model faţă de cercetarea pe original constă în faptul că proprietăţile sistemului care constituie modelul sînt mai bine cunoscute sau măcar mai uşor de studiat. În altă privinţă, cercetarea pe model ne poate sugera proprietăţi necunoscute ale originalului.

După cum am văzut la 1° şi 2° modelarea poate fi izomorfă sau neizomorfă, condiţia de izomorfism nefiind necesară în modelare. Modelarea izomorfă este mai săracă în proprietăţi decît cea neizomorfă ; un model prea apropiat de original poate fi steril. Deci în general modelul nu este izomorf cu originalul.

Un exemplu foarte simplu de modelare izomorfă ne este furnizat de geometria analitică. Luăm de exemplu în S_0, mulţimea punctelor din plan şi în S_M, mulţimea coordonatelor carteziene (x, y) astfel încît fiecărui punct $P \in S_0$ îi corespunde biunivoc $(x, y) \in S_M$. Luăm în P_1^0 proprietatea : „punctul P este situat pe dreapta D", în P_1^M proprietatea : „(x,y) satisface ecuaţia corespunzătoare dreptei D, $ax + by = c$ ", în P_2^0, pro-

prietatea : „punctul P este situat pe cercul C ", în P_2 proprietatea : „(x,y) satisface ecuația corespunzătoare cercului C, $(x-d)^2 + (y-e)^2 = r^2$ ".

Fie acum P_3^M proprietatea : „(x, y) satisface simultan ecuațiile : $ax + by = c$ și $(x-d)^2 + (y-e)^2 = r^2$ " valabilă pe **M**; se trage concluzia că proprietate P_3^0 : „punctul P este situat simultan pe dreapta D și pe cercul C ", este valabilă pe **O**. Fie de asemenea P_4^M proprietatea : „nu există (x, y) care satisface simultan ecuațiile $ax + by = c$ și $(x-d)^2 + (y-e)=r^2$ " valabilă pe **M**. Se trage concluzia că proprietatea P_4^0 : „nu există un punct P situat simultan pe dreapta D și pe cercul C", este valabilă pe **O**.

Iată un exemplu, tot atît de simplu, de modelare neizomorfă; să considerăm axiomele :

$$(\forall x)(\overline{x \subset x})$$

$$(\forall x)(\forall y)(\forall z)(x \subset y \& y \subset z \rightarrow x \subset z)$$

$$(\forall x)(\forall y)(x = y \leftrightarrow (x \subset y) \& (y \subset y))$$

$$(\forall x)(\exists y)(\exists z)(y \subset x \& x \subset z)$$

x, y, z înseamnă în aceste axiome elemente oarecare , care pot fi mulțimi, concepte, clase, propoziții etc. Simbolul $(\forall x)$ înseamnă *oricare ar fi* x; $(\exists x))$ înseamnă *există cel puțin un* x pentru care este enunțată ca valabilă proprietatea care urmează. Semnul barei înseamnă negația relației de sub bară, semnul $\rightarrow$ înseamnă că din ceea ce este la stînga semnului urmează ceea ce este la dreapta lui, adică *implicația*. Semnul $\leftrightarrow$ înseamnă *echivalență*, semnul & înseamnă conjuncția *și*. Semnul $\subset$ caracterizează o relație de ordine : $x \subset y$ ar putea înseamna că x este la *stînga* sau *înaintea* lui y, sau x *este strict mai mic decît* y sau x este o *parte strictă* a lui y. Acum este evident că sistemul de axiome admite ca modele mulțimea numerelor reale în ordinea lor naturală, dar și mulțimea numerelor raționale. Însă cele două modele nu sînt izomorfe între ele, deoarece mulțimea numerelor reale nu este numărabilă în timp ce mulțimea numerelor raționale este numărabilă.

Am ales în mod intenționat aceste două exemple extreme de modelare ; în primul nu există nici un fel de analogie formală între elementele și relațiile care caracterizează originalul **O** și acelea care caracterizează modelul **M**, în schimb avem corespondență biunivocă de la elementele aparținîn lui S_0 la elementele aparținînd lui S_M. În al doilea exemplu, analogia formală între elementele și relațiile care caracterizează originalul **O** și acelea care caracterizează modelul **M** este evidentă, în schimb numai avem corespondență biunivocă de la elementele mulțimii S_0 la elementele mulțimii S_M. Putem spune că între aceste două cazuri extreme se situează toate procesele de modelare cu care avem a face. Din aceste două exemple rezultă clar că *nici analogiile formale nici izomorfismul nu constituesc condiții esențiale ale procesului de modelare.*

Din punct de vedere logic este foarte natural să admitem că elementele și relațiile între ele, care caracterizează sistemul **O** și acelea care caracterizează modelul **M**, nu sînt decît *cazuri concrete ale unuia și aceluiași sistem de relații abstracte între elemente abstracte, dar care pot căpăta o semnificație în sistemul* S_0 *și altă semnificație în sistemul* S_M, *cu toate că între elementele și relațiile din sistemul* S_0 *și acelea din sistemul* S_M *este posibil să nu existe nici un fel de analogii formale.*

Este de asemenea clar că în virtutea acestei observații obținem o *justificare logică a acelor* corespondențe biunivoce sau nu (după cum avem a face cu o modelare izomorfă sau neizomorfă) de la elementele din S_0 și relațiile din originalul **O** la elementele din S_M și relațiile din **M**, *indiferent dacă între acestea există sau nu analogii formale.*

Un alt fapt remarcail care permite justificarea procedeelor de modelare neizomorfe, este printre altele, și teorema lui Skolem, potrivit căreia ori care ar fi un sistem de axiome, fie chiar complet, care caracterizează un domeniu continuu, el admite totdeauna și modele care se realizează pe mulțimi care sînt numai numărabile, adică orice asemenea sistem admite modele care nu sînt izomorfe între ele. Cel de al doilea exemplu pe care l-am dat ilustrează foarte clar teorema lui Skolem.

Deci, modelarea neizomorfă capătă astfel o justificare matematică. Deoarece atît modelarea izomorfă cît și cea neizomorfă sînt valabile, se pune întrebarea : care sînt caracterele esențiale care le apropie sau le deosebesc ?

Pe scurt, în cazul modelării izomorfe avem corespondență biunivocă între elemetele mulțimii S_0 și elementele mulțimii S_M, de unde rezultă biunivocitatea tuturor proprietăți or pe care le putem stabili între elementele mulțimii S_0 și elementele corespunzătoare ale mulțimii S_M.

În cazul modelării neizomorfe, după cum am mai menționat de altfel, nu mai avem corespondență biunivocă între elementele mulțimii S_0 și elementele mulțimii S_M (de ex. elementele mulțimii S_0 pot fi numărabile, pe cînd elementele mulțimii S_M nu sau invers).

Urmează de aici că condiția de izomorfism *nu este necesară în modelare.* O trăsătură comună atît modelării izomorfe cît și celei neizomorfe este că unui element $e_k^0 \in S_0$, îi corespunde cel puțin un element $e_k^M \in S_M$ și invers, și propreității P_k^0 asociate elementului e_0^k îi corespunde cel puțin o realizare a proprietății P_k^M, asociate elementului e_k^M, și invers. Numai că în cazul modelării izomorfe corespondențele sînt biunivoce, pe cînd în cazul modelării neizomorfe nu sînt.

Se poate da o justificare logică a modelării neizomorfe și independent de teorema lui Skolem folosind o demonstrație care poate fi imediat generalizată.

Într-adevăr, fie P_1^0, P_2^0... P_n^0 un sistem de proprietăți ale originalului **O** și fie $P_1^M, P_2^M .. P_n^M$ proprietățile corespunzătoare ale modelului **M**; pentru fiecare realizare a proprietății P_1^0 pe originalul **O** corespunde cel puțin o realizare P_1^M pe modelul **M** și invers. De asemenea, pentru fiecare realizare a proprietății P_2^0 pe originalul **O** corespunde cel puțin o realizare P_2^M pe modelul **M** și invers. Să presupunem că din proprietățile P_1^0 și P_2^0 referitoare la elementele din mulțimea S_0, se deduce proprietatea P_3^0, care se enunță : „există un element $e_3^0 \in S_0$, care posedă simultan proprietățile P_1^0 și P_2^0 Proprietatea P_3^0 trebuie să aibă drept corespondent pe modelul **M** proprietatea P_3^M, care se deduce din proprietățile P_1^M și P_2^M adică : „există un element $e_3^M \in S_M$ care posedă simultan proprietățile P_1^M și P_2^M Să presupunem totuși că nu există un element $e_3^M \in S_M$, care posedă simultan proprietățile P_1^M și P_2^M. Aceasta înseamnă că P_3^0 *nu are corespondent pe modelul* **M**. Deoarece P_3^0 este o realizare simultană a lui P_1^0 și P_2^0 înseamnă că P_3^0 este o realizare a lui P_1^0. Deci rezultă că : „există o realizare a lui P_1^0 pe originalul **O**, astfel încît ea nu are corespondent pe modelul **M**.

Această propoziție contrazice propoziția admisă la început adică : „fiecare realizare a proprietății P_1^0 pe originalul **O**, are cel puțin un corespondent pe modelul **M**."

Deci trebuie să admitem că și proprietate P_3^M este valabilă, adică trebuie să existe un element $e_3^M \in S_M$ care posedă simultan proprietățile P_1^M și P_2^M.

Rezultă imediat corolarul : dacă proprietatea P_3^M pe modelul **M** nu este valabilă, nu este valabilă nici proprietatea P_3^0 pe originalul **O**.

Contrar unor păreri emise de unii cercetători precum că metoda modelării aplicată în fizică sau alte științe ale naturii în afară de matematică duce la rezultate puțin riguroase, această metodă dacă este corect aplicată, duce la rezultate tot atît de sigure ca oricare altă metodă reputată ca riguroasă.

CONSULTAȚII PENTRU GRAD

IZOMERIA CONFORMAȚIONALĂ ÎN SERIA CICLICĂ

Conf. Dr. *DINU ZĂVOIANU*, Universitatea București

În continuarea articolului privind primele noțiuni de izomerie conformațională, (R.F.C. seria A, nr. 5/1973) prezentăm în lucrarea de față cîteva noțiuni cu privire la clasificarea sistemelor ciclice, influența mărimii acestora asupra proprietăților, formarea și stabilirea ciclurilor precum și conformațiile ciclurilor mai întîlnite în chimia organică.

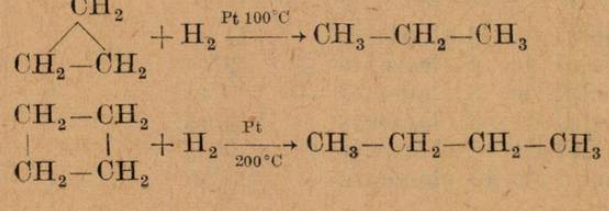
Din punct de vedere al clasificării sistemelor ciclice autorii împart aceste cicluri în următorul mod :

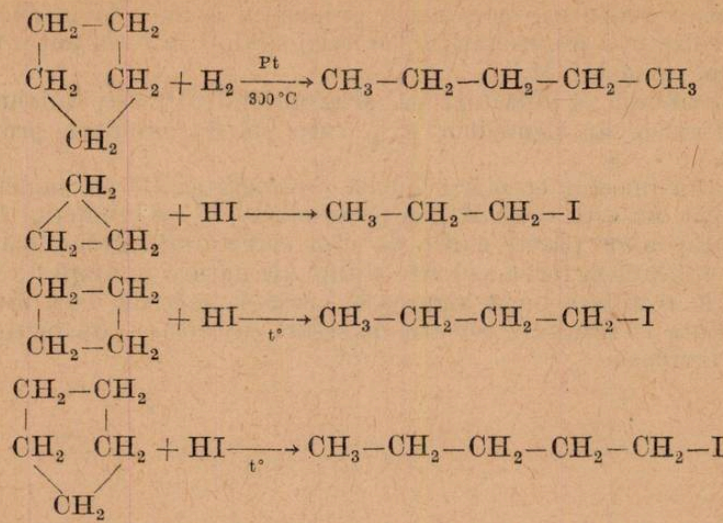
— sisteme homocilice care cuprind hidrocarburi monocilice saturate și nesaturate și substanțe bi și policiclice saturate și nesaturate.

— sisteme monocilice cuprind la rîndul lor ciclurile mici cu 3 și 4 atomi de carbon, ciclurile obișnuite cu 5—6—7— atomi de carbon, ciclurile medii cu 8, 9, 10, 11 atomi de carbon și ciclurile mari de la 12 la 50 atomi de carbon.

— sistemele bi și policiclice cuprind ciclurile condensate liniar, ciclurile condensate angular și sistemele cu punte.

În ceea ce privește proprietățile chimice ale hidrocarburilor aliciclice ele sînt intermediare între cele ale alchenelor și alcanelor. De exemplu se pot cita reacțiile de hidrogenare sau tratare cu acid iodhidric în cazul ciclopropanului, ciclobutanului și ciclopentanului.





În general termenii cu 5 atomi şi 6 atomi de carbon prezintă reacţii de substituţie şi nu de adiţie.

Comportarea hidrocarburilor aliciclice în funcţie de numărul atomilor de carbon a fost explicată pentru prima dată de către Baeyer în anul 1885 cu ajutorul teoriei tensiunii de ciclu, în care se porneşte de la ideea planeităţii ciclurilor şi a configuraţiei tetraedrice a atomului de carbon.

În această teorie se arată că pentru legarea atomilor de carbon în scopul obţinerii unui ciclu, are loc o deformare a unghiului dintre valenţele lor, deformare de natură elastică, în sensul că legăturile de valenţă scoase din starea lor normală tind să revină la starea iniţială.

Deformarea depinde de numărul atomilor de carbon din care se formează ciclul, respectiv de unghiul dintre laturile poligonului regulat corespunzător. Rezultă că cu cît unghiul poligonului va fi mai apropiat ca valoare de 109 °28' (unghiul dintre valenţele atomului de carbon), cu atît deformarea va fi mai mică.

În teoria emisă de către Baeyer, se consideră că deformarea unghiului dintre valenţe determină în moleculă o tensiune numită şi „tensiune Baeyer", tensiune proporţională cu unghiul de deviere şi care imprimă substanţei un caracter nesaturat, bogat în energie potenţială. Cu cît tensiunea este mai mare, cu atît este mai mare rezerva de energie, reacţionabilitatea substanţei.

Pentru calcularea unghiului de valenţă se aplică relaţia :

$$\Delta = 1/2(109°28' - \alpha)$$

în care α este unghiul poligonului regulat.

Cu ajutorul acestei relaţii se calculează următoarele valori ale deformării unghiului de valenţă la diverse cicluri :

— pentru ciclul de 3 elemente — 24°44'
— pentru ciclul de 4 elemente — 9°44'
— pentru ciclul de 5 elemente — 0°44'
— pentru ciclul de 6 elemente — — 5°16'
— pentru ciclul de 7 elemente — — 9°51'
— pentru ciclul de 15 elemente — —23°16'

Examinînd aceste valori se observă că ele scad pînă la ciclopentan în mod continuu, iar de la ciclohexan încep să crească, valoarea negativă indicînd o deformare peste valoarea 109°28'.

În ciclopentan deformarea unghiului de valență este minimă $\Delta = 0°44'$, de unde și tensiunea de ciclu foarte scăzută. În cazul ciclohexanului însă se observă o deformare mai mare $\Delta = -5°16'$ ceea ce ar conferi o reacționabilitate mai mare decît în cazul ciclopentanului. Experimental se constă însă că ciclohexanul are o comportare foarte asemănătoare cu a ciclopentanului. Aceeași constatare s-a făcut și în cazul hidrocarburilor ciclice superioare.

Teoria tensiunii de ciclu explică foarte bine comportarea cicloalcanilor numai pînă la ciclopentan inclusiv. În cazul ciclurilor superioare tensiunea Baeyer lipsește, din cauza posibilității de deformare în spațiu cu menținerea valorii unghiurilor de valență la atomii de carbon (109°28')

Dacă se examinează valorile căldurilor de ardere din tabela 1 se observă că în cazul ciclurilor mici ele sînt mai mari decît pentru ciclurile obișnuite, fapt care arată existența unei tensiuni în ciclu.

În cazul ciclohexanului valoarea căldurii de ardere pentru o grupare metilen — CH_2 — este aceeași cu aceea constatată în cazul hexanului, ceea ce indică că în molecula ciclohexanului lipsește tensiunea de ciclu.

În cazul ciclurilor medii se constată o creștere a valorilor căldurilor de ardere, pentru ca începînd de la ciclododecan valorile să devină aproape egale cu cele constatate în cazul alcanilor (157 kcal /CH_2).

Tabela 1

Numărul atomilor de C din ciclu	Căldura de ardere H_{CH_2}	$H_{CH_2} - 157,4$	Numărul atomilor de C din ciclu	Căldura de ardere H_{CH_2}	$H_{CH_2} - 157,4$
3	166,6	9,2	11	158,4	1,0
4	163,95	6,55	12	157,7	0,3
5	158,7	1,3	13	157,8	0,4
6	157,4	0,0	14	157,4	0,0
7	158,3	0,9	15	157,5	0,1
8	158,6	1,2	16	157,5	0,1
9	158,8	1,4	17	157,2	−0,2
10	158,6	1,2	alcani normali	157,4	0,0

Constatări interesante se pot face și prin examinarea valorilor indicilor de refracție moleculară. Se constată că în cazul ciclurilor mici refracția prezintă o exaltare, incrementul de ciclu scăzînd pînă la ciclopentan. Începînd de la ciclohexan inclusiv, incrementul devine egal cu zero, iar refracția moleculară calculată aditiv este aproximativ egală cu cea calculată experimental.

Aceleași constatări au fost făcute și în cazul valorilor obținute pentru parachor.

Ținînd seama de toate aceste date experimentale, rezultă că ciclohexanul este stabil, molecula neprezentînd tensiune. Atomii de carbon sînt dispuși în spațiu într-un mod care permite menținerea valorii de 109°28' pentru unghiul dintre valențele atomului de carbon; pentru ca acest lucru să fie posibil, trebuie ca atomii de carbon să fie în planuri diferite și nu în același plan.

Din aceeaşi tabelă se observă că ciclurile medii (C_8—C_{11}) prezintă un conţinut mai mare de energie, care provine din anumite efecte conformaţionale.

Stabilitatea unui ciclu depinde de mărimea lui, de natura lui (prezenţa unui element de nesaturare, a unui heteroatom sau a unui alt element structural) precum şi de substituenţii grefaţi pe ciclu.

Uşurinţa închiderii unui ciclu este influenţată atît de mărimea lui cît şi de natura şi gradul de substituire a atomilor din ciclu.

La închiderea ciclurilor un rol important revine probabilităţii apropierii catenei substanţei aciclice supuse ciclizării şi tensiunea de ciclu :

— probabilitatea apropierii capetelor catenei substanţei aciclice supuse ciclizării scade cu creşterea numărului de atomi care formează ciclul, acest fapt fiind confirmat de valoarea entropiei de activare nefavorabilă formării ciclurilor medii şi mari ;

— tensiunea de ciclu devine favorabilă închiderii acestora pe măsură ce scade valoarea sa (C_5—C_6).

Creşterea numărului de atomi din ciclu (C_7—C_{10}) este mai puţin favorabilă deoarece apare o tensiune datorată efectelor conformaţionale, pentru ca de la C_{11} în sus să nu se constate o creştere a tensiunii paralel cu creşterea numărului de atomi din ciclu.

În cazul ciclului de 3 atomi pentru închiderea lui, factorul „probabilitate" este mai mare decît pentru ciclul de 4 atomi ; cei 3 atomi ai unei catene liniare pot fi dispuşi în spaţiu cu uşurinţă, pentru ca să fie apropiate capetele catenei. În cazul ciclului de 4 atomi, factorul „probabilitate" este mai redus, ţinînd seama de conformaţia intercalată stabilă *anti* a butanului sau a unor derivaţi ai acestuia folosiţi în sinteză , în care grupările de atomi de la capetele catenei au un unghi de proiecţie de 180°.

Pe de altă parte factorul „tensiune" este mai mare în cazul ciclopropanului decît în cazul ciclobutanului. Efectele celor doi factori se suprapun, condiţionînd astfel închiderea acestor cicluri. Experimental, se constată că ciclul de 3 elemente se închide mai uşor decît ciclul de 4 elemente.

Deşi ciclul de 3 se închide mai uşor decît cel de 4, energia stării de tranziţie fiind mai mică, stabilitatea ciclului de 4 este mai mare, din cauza energiei sale libere mai mici.

Asemănător, ciclul de 5 elemente se obţine mai uşor decît cel de 6 elemente, dar prezintă mai puţină stabilitate. Pentru ciclurile mari factorul „probabilitate" este aproape constant, uşurinţa de închidere a ciclului depinzînd de factorul „tensiune".

Prin introducerea unui heteroatom într-un ciclu, acesta influenţează „factorul tensiune" prin unghiul dintre valenţele heteroatomului, care poate fi diferit de cel dintre valenţele atomului de carbon şi prin posibilitatea modificării valorii acestuia sub influenţa anumitor factori structurali.

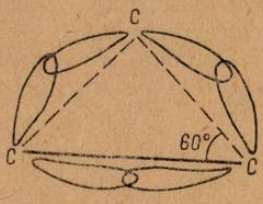
Ciclopropanul

Acest ciclu are o formă plană şi prezintă tensiune Baeyer.

Se consideră că valenţele dintre atomii de carbon nu formează între ele un unghi de 60° după teoria lui Baeyer, ci un unghi ceva mai mare, deoarece orbitalii care dau naştere legăturilor C—C nu sînt deviaţi chiar atît de mult.

Legăturile sigma din ciclopropan îşi pierd simetria axială şi devin curbate, densitatea maximă electronică fiind situată în afara axei care uneşte nucleele atomilor de carbon.

Se demonstrează prin calcule că legăturile C—C şi C—H din ciclopropan nu prezintă acelaşi tip de hibridizare şi anume legăturile C—C se găsesc într-o stare de hibridizare mai apropiată de orbitalul p, de unde distanţa dintre atomii de carbon se modifică la 1,52 Å, fapt ce explică nesaturarea ciclopropanului faţă de propan, iar legăturile C—H se află într-o stare de hibridizare mai apropiată de a orbitalului s.



Ciclobutanul

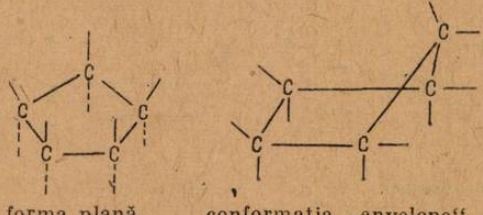
Ultimele cercetări atestă faptul că în molecula ciclobutanului există o deviere de la planeitate, unul din atomii de carbon ieşind din planul celorlalţi trei. Această deformare se datoreşte respingerii dintre atomii 1—3 din ciclu. Între atomii de carbon diametral opuşi şi tensiunea din ciclu determină o creştere a lungimii legăturii carbon-carbon la valoarea 1,54 Å.

Ciclopentanul

Datele rezultate prin difracţia electronilor, spectrele Raman şi infraroşii, entropia şi valorile căldurii specifice arată că molecula ciclopentanului nu este plană.

În molecula ciclopentanului deformarea unghiului dintre valenţele atomului de carbon care formează ciclul este foarte mică, chiar zero, deci tensiunea Baeyer este redusă. Se constată totuşi că faţă de molecula ciclohexanului în care nu există tensiune de ciclu, molecula ciclopentanului prezintă un exces de energie de aproximativ 6,5 kcal/mol datorit repulsiilor dintre atomii de hidrogen ai celor cinci grupări metilenice $-CH_2-$ care în forma plană se găsesc într-o conformaţie eclipsată.

În urma acestor repulsii, legăturile carbon — carbon sînt torsionate, unul din atomii de carbon fiind forţat să iasă, în urma unei rotiri limitate, deasupra sau dedesubtul planului determinat de ceilalţi patru atomi. Fiecare din cei cinci atomi de carbon care formează ciclul poate oscila pe rînd, de o parte sau cealaltă a planului, provocînd o deformare a ciclului :

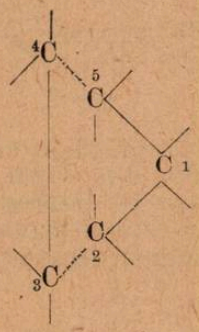


Conformaţia obţinută se numeşte *envelope* din cauza formei ciclului asemănătoare cu un plic deschis, care nu este perfect plan, avînd vîrful puţin mai ridicat.

Pentru ciclopentan se mai presupune și o altă conformație, denumită semiscaun, în care trei grupuri $-CH_2-$ se găsesc în același plan, iar ceilalți doi atomi de carbon sînt dispuși, în urma unei rotiri limitate, deasupra și dedesubtul planului determinat de primii trei atomi de carbon.

Molecula ciclopentanului poate trece prin mai multe forme posibile în timpul rotirii limitate a atomilor și din această cauză nu poate fi reprezentată printr-o singură conformație. Conformațiile *envelope* și *semiscaun* sînt cele mai simetrice conformații posibile.

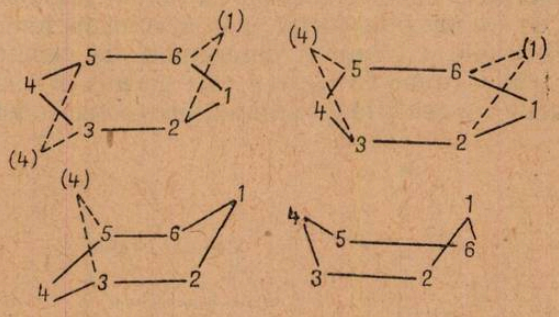
În ambele conformații numărul de grupări $-CH_2-$ eclipsate este același, de unde și aceeași factori de instabilitate ale celor două conformații.



conformația semiscaun

Ciclohexanul

După cum este cunoscut, din cauză că teoria tensiunii de ciclu a lui Baeyer nu putea explica stabilitatea ciclohexanului, cercetătorii Sachse și Mohr au arătat că pentru ciclohexan se pot prevedea două forme fără tensiune, în care toate unghiurile dintre valențele atomilor de carbon din ciclu au valoarea de 109°28' corespunzătoare valorii unghiului dintr-un tetraedru regulat. Aceste două forme sînt de fapt doi izomeri de rotație, deci două conformații ale ciclohexanului cunoscute sub numele de *scaun* și *baie*.



conformația scaun conformația baie

Conformerul *scaun* apare ca urmare a unei rotiri limitate a atomilor de carbon 3,5 sau 2,6 care se găsesc în același plan, atomii de carbon 1 și 4 găsindu-se unul deasupra, iar celălalt dedesubtul planului.

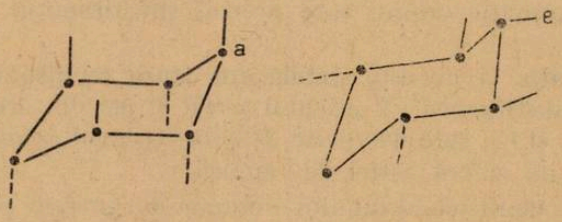
La temperatura obișnuită ciclohexanul se găsește în conformația *scaun*, iar sub influența temperaturii se stabilește un echilibru între cei doi conformei *scaun* și *baie*.

Examinînd mai departe modelul fiecărui conformer, se observă că cele două valențe de la fiecare atom de carbon care sînt satisfăcute cu atomi de hidrogen sau cu alți radicali organici au orientări spațiale diferite în raport cu planul general al moleculei.

Pentru conformația *scaun*, legăturile de la atomii de carbon sînt de două tipuri după cum urmează :

— șase legături sînt perpendiculare pe planul general al ciclului, fiind numite *axiale sau polare* și notate cu *a*. Ele sînt paralele între ele și cu axa de simetrie a moleculei, fiind orientate succesiv în sus și în jos.

— șase legături sînt orientate aproximativ în planul ciclului și se numesc *ecuatoriale* fiind notate cu *e*; sînt orientate alternant în sus și în jos.



În conformerul *scaun* toate grupările metilenice — CH_2 — vecine au conformații intercalate ceea ce conferă un maximum de stabilitate acestei forme.

Cercetările efectuate de către Hassel în ultima vreme au arătat că ciclohexanul și derivații respectivi în stare pură există în cea mai mare proporție în conformația *scaun*. Toate grupurile metilenice au conformația intercalată, repulsiile sterice sînt minime, energia potențială este minimă, deci stabilitatea maximă.

În conformația *baie* grupările metilenice — CH_2 — din pozițiile 2,3 și 5,6 au între ele o conformație eclipsată, deci o energie potențială mai ridicată, de unde și o stabilitate mai redusă în comparație cu forma *scaun*.

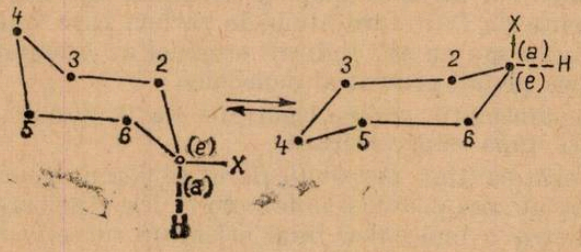
Din cele de mai sus rezultă că la trecerea din conformația *scaun* în conformația *baie* este nevoie de un aport de energie și invers, în cazul trecerii de la conformația *baie* la conformația *scaun* are loc o cedare de energie. Valoarea acestei energii de transformare este pentru ciclohexan de 10—11 kcal/mol.

Aspecte interesante legate de conformația ciclohexanului se pot cita în cazul derivaților monosubstituiți ai acestuia. În cazul unui derivat monosubstituit al cilohexanului, substituentul poate ocupa două poziții : *ecuatorială* sau *axială*.

Conformația II se poate forma în urma unei rotiri limitate în jurul atomilor C_3, C_5 și C_2, C_6, molecula trecînd printr-o formă intermediară flexibilă.

În urma acestei rotiri, valența care a fost orientată *ecuatorial* la C_1 în conformația I, devine *axială* în conformația II.

Pentru derivaţii monosubstituiţi ai ciclohexanului nu s-a izolat decît un sigur izomer de rotaţie corespunzător conformaţiei I.



I II

Prin studii cu ajutorul difracţiei electronilor s-a constatat că derivaţii monosubstituiţi ai ciclohexanului se găsesc într-o proporţie mai mare în conformaţia *scaun*, care posedă substituentul orientat *ecuatorial*.

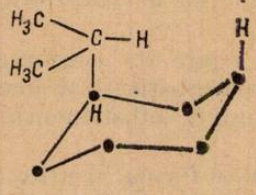
Conformaţia II nu este stabilă din cauza repulsiilor reciproce care există între substituentul X orientat *axial* şi cei doi atomi de hidrogen axiali de la C_3 şi C_5, spre deosebire de substituentul *ecuatorial* din conformaţia I care nu suferă astfel de repulsii.

În cazul metilciclohexanului diferenţa de energie potenţială dintre forma *ecuatorială* şi *axială* este de 1,6—1,8 kcal/ mol.

La temperatura camerei cei doi izomeri conformaţionali *scaun* ai metilciclohexanului se găsesc în echilibru, în proporţia de 95% forma *ecuatorială* şi 5% forma *axială*.

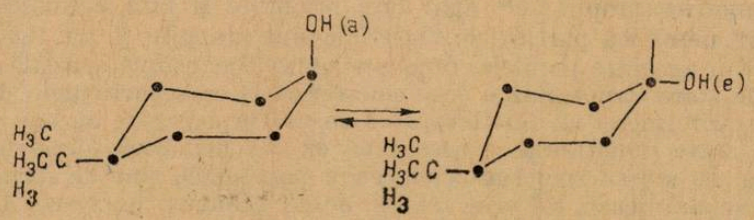
În cazul etilciclohexanului şi izopropilciclohexanului diferenţa de energie potenţială dintre forma *ecuatorială* şi forma *axială*, care se mai numeşte şi *energie de conformaţie* este 1,9—2,1 kcal/mol.

Dacă se introduce în molecula ciclohexanului substituentul terţio butil (mult mai voluminos) energia de conformaţie creşte la 5 kcal/mol. Cerinţa sterică deosebită a grupei terţio butil se datoreşte faptului că această grupă, dacă ar ocupa o poziţie axială, ar prezenta un metil în poziţie eclipsată de atomii de hidrogen din poziţiile 3 şi 5, în timp ce grupele etil şi izopropil se pot orienta astfel încît să opună un hidrogen spre interiorul inelului :



Din această cauză echilibrul între forma ecuatorială şi forma axială este suprimat la terţ-butilciclohexan, care nu există decît în forma ecuatorială.

Consecința acestui fapt este că în cazul derivaților terțbutilciclohexanului, cum sînt cei doi alcooli izomeri geometrici cis trans de mai jos, grupele OH sînt fixate, primul în poziție axială, iar al doilea în poziție ecuatorială :



cis 20% trans 80%

Din aceste cîteva exemple se poate observa că atît reactivitatea cît și proprietățile fizice ale moleculelor sînt mult dependente de conformație.

STRUCTURA CRISTALELOR ȘI STUDIUL EI CU AJUTORUL RAZELOR X

Student *PAUL BURADA**, Craiova

Introducere

În anul 1895 W. Röntgen a observat că dacă într-un tub Crookes razele catodice sînt frînate brusc de un obstacol dur, ele generează radiații ionizante de natură necunoscută, pe care le-a numit raze X. Aceste raze, care s-au dovedit a fi de natură electromagnetică, cu lungimi de undă foarte mici (50—0,04 Å), au fost denumite mai tîrziu raze Röntgen (deși nu s-a renunțat la denumirea inițială de raze X).

În evidențierea naturii ca și în studiul proprietăților razelor Röntgen, o mare dificultate a fost — în stadiul inițial al cercetărilor — obținerea de efecte de interferență, difracție, etc. Aceasta deoarece căile obișnuite nu dădeau rezultate. Abia atunci cînd s-a observat că sînt necesare fante mult mai mici decît cele folosite s-a utilizat ca mediu de împrăștiere o rețea cristalină. Dar în felul acesta, pe lîngă un mijloc de studiu al radiațiilor X s-a găsit și unul nu mai puțin important, de studiu al cristalelor. La ora actuală, studiul cu R.X. este una dintre principalele căi de investigație a structurii (atît din punct de vedere al ordonării spațiale cît și din punct de vedere al compoziției chimice) cristaline.

În cele ce urmează se încearcă o succintă trecere în revistă a principalelor probleme implicate.

---

* An III Fac. Fizică-chimie Universitatea Craiova.

Structura cristalină.

1.1. Materia se prezintă sub forma a cinci tipuri de stări structurale, și anume : amorfă, nematică, colesterică, smectică și cristalină.

În starea structurală amorfă particulele materiale nu alcătuesc forme geometrice proprii ; ele apar fără orientare și fără periodicitate. La structura nematică particulele materiale sînt alungite și au tendința de a se uni în agregate paralele, după o singură dimensiune spațială. A III-a formă de stare structurală e ceea colesterică la care particulele sînt alungite și spiriforme și au tendința de a se uni în agregate cu axe paralele. Această stare structurală se aseamănă cu cea nematică, după modul de aranjare. În starea structurală smectică particulele sînt de forma tabulară și se aranjează în agregate cu fețele tabulare paralele. Aranjarea este deci după două dimensiuni spațiale. Starea cristalină pe care o vom studia mai amănunțit se caracterizează printr-o aranjare a particulelor după cele trei dimensiuni ale spațiului, aranjare care dă naștere la forme geometrice cu o simetrie remarcabilă.

1.2. Pentru descrierea structurilor cristaline s-a construit un limbaj simbolic care permite reducerea unui astfel de structuri prin cîteva simboluri.

Înainte de aceasta să discutăm despre proprietățile substanțelor în diferite puncte sau după anumie direcții. Substanțele la care proprietățile sînt aceleași în toate direcțiile se numesc izotrope, iar cele pentru care proprietățile variază cu direcția se numesc anizotrope.

Corpurile cristaline sînt caracterizate prin prezența proprietăților vectoriale discontinue (prezintă valori maxime sau minime pentru o direcție, iar pentru altă direcție, foarte apropiată, valori diferite), și sînt în mod normal anizotrope.

O substanță este omogenă atunci cînd în masa ei nu se pot deosebi două puncte care să aibă proprietăți diferite : deci fiecare punct al unui corp omogen este înconjurat de puncte cu aceleași proprietăți, numite puncte echivalente. Omogenitatea poate fi statistică sau reală, în funcție de scara la care se lucrează. În cadrul omogenității reale se pot distinge următoarele aranjări ale particulelor materiale : dreapta reticulară, plan reticular și rețea spațială.

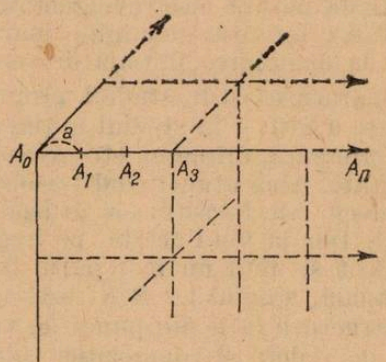


Fig. 1

În cazul unui cristal (fig. 1) o dreaptă dusă într-o anumită direcție va întîlni o serie de puncte echidistante, care nu se deosebesc prin nici-o proprietate. O astfel de dreaptă conține puncte care vor forma în cristal

un șir reticular, A_0, $A_1 \ldots A_n$. Nici o altă particulă nu se mai întîlnește în acest spațiu pe dreapta $A_0 \ldots A_n$. Distanța între două particule materiale $A_0A_1 = a$, se numește parametrul șirului reticular sau perioadă. Ecuația dreptei reticulare este în cazul nostru :

$$x = n \cdot a \tag{1.1}$$

Dacă din punctul A_0 considerăm o altă dreaptă, pe altă direcție, ea va întîlni particulele identice A_0^1, $A_0^2 \ldots A_0^n$, așezate la aceeași distanță între ele. Pe altă dreaptă ce pleacă din A_1, însă paralelă cu $A_0^1 \ldots A_0^n$ se va întîlni un șir identic. La fel pentru celelalte drepte ce pleacă din A_2, $A_3 \ldots A_n$.

Se obține astfel o rețea bidimensională regulată, în plan, care constituie planul reticular cu parametrii :

$$a = A_0A_1 \quad \text{și} \quad b = A_0A_0' \tag{1.2}$$

Luînd A_0 ca origine și două drepte reticulare drept axe de coordonate, atunci poziția oricărui punct identic este dată de relațiile :

$$\begin{aligned} x &= m_1 \cdot a \\ y &= m_2 \cdot b \end{aligned} \tag{1.3}$$

Luînd a și b ca vectori, m_1 și m_2 pot avea toate valorile numerelor întregi pozitive și negative. Ecuația rețelei plane este :

$$r = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} \tag{1.4}$$

Punctele A_0, $A_1 \ldots$, se numesc nodurile planului reticular (fig. 2).

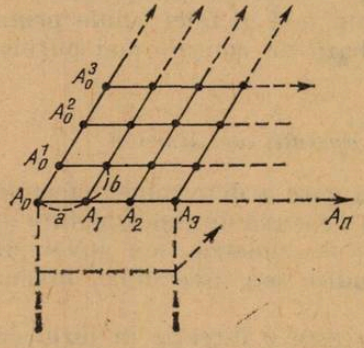


Fig. 2

În mod analog construirii planului reticular, dar introducînd și a 3-a coordonată, se obține rețeaua tridimensională.

Ecuația rețelei tridimensionale este dată de relațiile :

$$x = m_1a; y = m_2b; z = m_3c \tag{1.5}$$

sau în forma vectorială :

$$r = m_1 \cdot \vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c} \tag{1.6}$$

unde a, b, c, sînt parametrii rețelei.

Intersecția planelor reticulare dă naștere la paralelipipede elementare numie celule elementare.

Pe baza celor arătate mai sus putem enunța o definiție a cristalelor : „Cristalele sînt corpuri materiale, omogene, anizotrope, din punct de vedere al proprietăților vectoriale discontinue, caracterizate printr-o aranare reticulară a particulelor componente".

1.3. Un cristal ideal este compus din atomi aranjați într-o rețea definită de trei vectori de translație fundamentali a, b, c. O rețea este o abstracție matematică : structura cristalină se formează numai atunci cînd o bază de atomi este atașată în mod identic fiecărui punct (nod)al rețelei. Relația logică este :

$$\text{rețea} + \text{bază} = \text{structura cristalină}$$

Rețeaua și vectorii de translație a, b, c, se numesc primitivi dacă oricare două puncte r, r', din care aranjamentul atomic arată la fel, verifică totdeauna relația (1.7), cu o alegere adecvată a întregilor n_1, n_2, n_3:

$$r' = r + n_1 \cdot a + n_2 \cdot b + n_3 c \tag{1.7}$$

Există anumite operații de simetrie ce transformă structura cristalină în ea însăși și anume : translația cristalină, operații de rotație și reflexie, numite operații punctuale.

Paralepipedul unei rețele cristaline definite de axele primitive a, b, c, se numește celulă primitivă. O celulă primitivă este un tip de celulă elementară, e o celulă de volum minim. Densitatea de noduri pe celula primitivă este egală cu unu.

Volumul V_c al unei celule primitive, definită de axele a, b, c, este :

$$V_c = |a \times b \cdot c| \tag{1.8}$$

aceasta conform analizei vectoriale elementare.

Baza asociată cu un nod al unei celule primitive poate fi numită baza primitivă. Nici o bază nu conține mai puțini atomi decît o bază primitivă.

1.4. *Elemente și operații de simetrie.*

Oricare ar fi cauza care a determinat efectele de simetrie, acestea se produc totdeauna față de o axă de simetrie, față de un plan de simetrie sau față de un centru de simetrie sau inversiune, prin operații elementare de rotire, oglindire sau inversiune, precum și din combinarea acestora.

O axă de simetrie este o direcție în jurul căreia elementele egale și identice ale unei figuri, printr-o operație de rotire de 360°, revin de n ori în poziție identică cu cea inițială.

Unghiul cel mai mic cu care trebuie rotită figura în jurul axei de simetrie, pentru a face ca elemente identice să fie superpozabile, se numește unghiul elementar de rotație al axei și se notează cu α.

Acest unghi e cuprins între 0°—360° de un număr întreg de ori, adică $\alpha = \frac{360°}{n}$, în care n este un număr întreg și se numește ordinul sau gradul axei.

Figurile geometrice pot avea axe de ordinul unu pînă la infinit. În cazul cristalelor însă se constată că sînt posibile numai axe de simetrie de ordinul 1, 2, 3, 4 și 6.

Axele de simetrie se notează în mod curent cu A^n. După notaţia internaţională (Herman — Mauguin), axele de simetrie se notează simplu numai cu ordinul axei.

Axele de inversiune sînt axele de simetrie complexă ale unui poliedru crlistalin, adică ele apar ca o direcţie în jurul căreia, printr-o rotire de un unghi oarecare şi apoi printr-o inversiune faţă de centrul lui, poliedrul se suprapune peste el însuşi. Asemenea axe se notează cu A_i sau L_i. Simbolul internaţional pentru axele de inversiune este $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ sau în general $\bar{x}$.

Alt element de simetrie, important în scopul determinării formei şi proprietăţilor fizice ale poliedrului cristalin, este planul de simetrie. Acesta este un plan care împarte poliedrul în două părţi egale, astfel încît cele două jumătăţi să se găsească între ele în acelaşi raport ca obietul şi imaginea sa în oglindă. Planul de simetrie se notează cu litera **P** sau **m**. Elementul cel mai simplu faţă de care un poliedru cristalin prezintă feţele, muchiile şi colţurile sale simetrice unele faţă de altele, este un punct situat în interiorul lui, numit centru de simetrie. Acest punct este situat în aşa fel încît orice dreaptă ce trece prin el întîlneşte la ambele capete, la distanţe egale, puncte identice. În acest caz, punctul se mai numeşte şi centru de inversiune. Ele se notează cu litera C, şi apare ca un punct de reflexie (fig. 3).

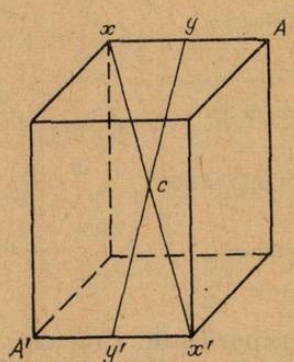


Fig. 3

1.5. *Clase de simetrie.*

Totalitatea elementelor de simetrie ale unui poliedru cristalin, constituie formula de simetrie a poliedrului, care determină în acelaşi timp şi o clasă de simetrie sau o clasă cristalografică.

În cristalografie sînt posibile 32 clase de simetrie, deduse, fie pe baza direcţiilor unice, fie pe baza lipsei acestor direcţii. Clasele de simetrie se pot şi ele grupa după unul sau mai multe elemente de simetrie identice, definind ceea ce se numeşte singonie sau sistem cristalin. Există trei tipuri de singonii :

1) *Singonii inferioare* — acestea se caracterizează prin mai multe direcţii unice şi lipsa axelor de simetrie de ordin mai mare ca doi, şi cuprind : sistemul monoclinic şi triclinic.

2) *Singonii medii* — acestea se caracterizează, în general, printr-o singură direcţie unică, care coincide totdeauna cu axa de ordin mai mare

ca doi. Exemple de aceste singonii sînt : sistemul trigonal, tetragonal și hexagonal.

3) *Singonia superioară* — această singonie are clase de simetrie care conțin axe de ordin mai mare decît doi și se caracterizează prin lipsa direcțiilor unice. Exemplu : sistemul cubic. Există prin urmare singonii sau sisteme cristaline cuprinzînd în total 32 clase de simetrie.

Tipuri fundamentale de rețele

2.1. Există un număr nelimitat de rețele posibile, deoarece nu există nici o restricție naturală asupra lungimii vectorilor de translație cristalină sau asupra unghiului φ dintre ei.

Există cinci tipuri distincte de rețele în două dimensiuni : rețeaua oblică și patru rețele speciale. Rețeaua Bravais este o denumire comună pentru un tip distinct de rețea ; spunem că există cinci rețele Bravais în două dimensiuni : (tabela 1).

Cele 5 tipuri de rețea bidimensională

Rețea	Celulă convențională	Axele celulei convenționale	
Oblică	Paralelogram	$a \neq b$	$\varphi \neq 90°$
Pătratică	Pătrat	$a = b$	$\varphi = 90°$
Hexagonală	Romb de 60°	$a = b$	$\varphi = 120°$
Dreptunghiulară primitivă	Dreptunghiulară	$a \neq b$	$\varphi = 90°$
Dreptunghiulară centrată	Dreptunghi	$a \neq b$	$\varphi = 90°$

În trei dimensiuni grupurile de simetrie punctuală cer 14 tipuri diferite de rețele. Tipul general de rețea este rețeaua triclinică, singurul tip de rețea care are o celulă elementară primitivă (**P**) cu trei axe de lungimi inegale și unghiuri inegale.

În *sistemul monoclinic*, există două tipuri de rețea, unul cu celulă primitivă și celălalt cu celulă convențională neprimitivă

În *sistemul ortorombic* există patru tipuri de rețea : o rețea are celulă primitivă ; o rețea este cu baze centrate ; alta este cu volum centrat și alta cu fețe centrate.

În *sistemul tetragonal* cea mai simplă unitate este o prismă pătrată dreaptă ; aceasta este o celulă primitivă și este asociată cu o rețea spațială tetragonală. Al 2-lea tip de rețea tetragonală este cu volum centrat.

În *sistemul cubic* există trei rețele : rețea cubică simplă (cs) rețeaua cubică cu volum centrat (cvc) și rețeaua cubică cu fețe centrate (cfc).

În *sistemul trigonal* se alege un romboedru ca celulă primitivă. Rețeaua este primitivă.

În *sistemul hexagonal* celula convențională este o prismă dreaptă cu baza un romb cu unghiul de 60°. Rețeaua este pimitivă.

2.2. *Poziția și orientarea planelor în cristale.*

Poziția și orientarea unui plan cristalin sînt determinate de oricare trei puncte din plan, cu condiția ca aceste punce să nu fie coliniare. Dacă fiecare din puncte se află pe axa cristalină, planul poate fi specificat indicînd pozițiile punctelor de-a lungul axelor în termenii constantelor de rețea. Dacă de exemplu, atomii care determină planul au coordonatele (4, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 2), relativ la vectorii axelor duși dintr-o origine, planul poate fi specificat cu ajutorul celor trei numere 4, 1, 2.

Dar este mult mai util pentru analiza structurală de a specifica orientarea unui plan cu ajutorul indicilor Miller determiați ca în figura 4.

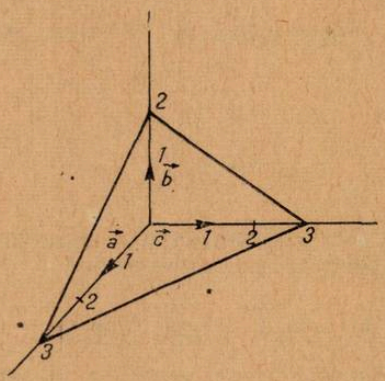


Fig. 4

1). Se caută intersecțiile cu axele **a**, **b**, **c**, exprimate prin constantele rețelei. Axele pot fi primitive sau nu.

2). Se iau valorile reciproce (inverse), ale acestor numere și apoi se reduc la trei numere întregi avînd același raport, de obicei cei mai mici întregi. Rezultatul este cuprins în paranteze : (*h k l*).

Pentru planul care are tăieturile 3, 2, 3, inversele sînt $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ și indicii Miller sînt (232). Dacă o tăietură a axei este la infinit, indicele corespunzător este zero.

Indicii (*hkl*) pot înseamna un plan sau o familie de plane paralele. Dacă un plan taie o axă în partea negativă față de origine, indicele corespunzător este negativ și este indicat prin plasarea unui semn minus deasupra indicelui ($h\bar{k}l$). Fețele unui cristal cubic sînt : (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), (0$\bar{1}$0) și (00$\bar{1}$).

Rețeaua reciprocă

3.1. Pentru reprezentarea rețelelor cristaline spațiale, adesea se folosește în calcule așa numita rețea inversă sau reciprocă. Această rețea este foarte mult folosită la rezolvarea problemelor de difracție, simplificînd mult calculele și interpretarea figurilor de interferență. Rețeaua reciprocă este o rețea fictivă căreia i se poate atribui o semnificație fizică, rezultînd prin transpunerea rețelei directe ; fiecărui nod al rețelei reciproce îi corespunde un plan al rețelei directe.

Dacă $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ sînt vectorii fundamentali ai rețelei directe, vectorii rețelei fiind de forma : $\vec{a}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ (311)
atunci vectorii fundamentali ai rețelei reciproce, notați $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ se definesc cu ajutorul relației :

$$\vec{b}_i = \frac{a_j \times a_k}{\Omega_0} \tag{3.2}$$

unde i,j,k sînt permutări circulare ale numerelor, 1, 2, 3, iar Ω_0 este dat de relația :

$$\Omega_0 = \vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) \tag{3.3}$$

Se vede ușor că :

$$\Omega_0' = \frac{1}{\Omega_0} \tag{3.4}$$

unde $\Omega_0' = (\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$, este volumul celulei elementare a rețelei reciproce.
Un vector al rețelei reciproce se scrie :

$$\vec{b}_g = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 \tag{3.5}$$

unde g_1, g_2, g_3 sînt numere întregi pozitive, negative sau zero. De asemenea avem și relația :

$$\vec{b}_g \cdot \vec{a}_n = g_1 \cdot n_1 + g_2 \cdot n_2 + g_3 \cdot n_3 = \text{nr. întreg} \tag{3.6}$$

3. 2. *Semnificația fizică a rețelei reciproce.*

Orice vector al rețelei reciproce, $\vec{b}_g$, ce are un capăt în nodul origine al rețelei reciproce, este perpendicular pe sistemul de plane cristalografice ce au indicii Miller egali cu $(g_1g_2g_3)$. Valoarea absolută a vectorului $\vec{b}_g$ este egală cu inversul distanței a doua plane reticulare vecine paralele, de indici Miller $(g_1\ g_2g_3)$.

Introducerea rețelei reciproce ca mărime asociată rețelei directe are o consecință deosebit de importantă asupra legii lui Bragg (vezi cap. IV) ce guvernează fenomenul de difracție. Dintr-o relație de inversă proporționalitate în spațiul direct, această lege este transformată într-o relație de directă proporționalitate în spațiul reciproc.

$$\frac{2\sin\theta}{\lambda} = d^*_{HKL} \quad \text{sau} \quad 2\sin\theta = \lambda d^*_{HKL} \tag{3.7}$$

2 sin θ este o măsură a devierii fasciculului difractat în raport cu fasciculul incident. Astfel, rețeaua reciprocă constituie un mod de vizualizare a tuturor reflexiilor ce pot apărea în urma interacției coerente a unui fascicul de radiație cu o structură cristalină și în aceasta rezidă importanța ei.

Propagarea razelor prin cristale

4.1. *Ecuațiile Laue*

Să ne închipuim un număr de N atomi distribuiți la distanță egală unul de celălalt de-a lungul unei drepte. Fie a distanța dintre centrele a doi atomi vecini. Această distanță se poate măsura „observînd" modul de împrăștiere a unei radiații a cărei lungime de undă λ este comparabilă cu distanța interatomică. Dacă s_0 și s sînt vectorii a căror mărime este egală cu unitatea și a căror direcție și sens corespund direcțiilor de propagare a undei incidente și a celei împrăștiate, diferența de drum între undele împrăștiate de doi atomi vecini A și B este dată de relația :

$$s \cdot a - s_0 a = H \cdot \lambda \qquad (H \text{ un număr întreg}). \tag{4.1}$$

Determinînd experimental direcția după care radiația incidentă este împrăștiată coerent de către șirul de atomi, măsurînd deci unghiul definit de vectorii s_0 și s, se poate determina din relația (7) mărimea căutată a, dacă lungimea de undă este cunoscută.

Un cristal este un corp a cărui structură poate fi descrisă prin translatarea pe trei direcții necomplanare, cu perioadele a, b, și c, a unui model de bază. Dar în acest caz apariția maximului de difracție este condiționată de respectarea concomitentă a trei relații de tipul (7) și anume

$$(s - s_0) \cdot a = H \cdot \lambda ; \quad (s - s_0) \cdot b = K \cdot \lambda ; \qquad (s - s_0) \cdot c = L\lambda \tag{4.2}$$

unde H, K, L sînt numere întregi. Aceste trei relații scalare constituie ecuațiile Laue, și pot fi exprimate printr-o singură relație vectorială.

Într-adevăr să scriem vectorul $(s - s_0)/\lambda$, în funcție de componentele lui pe axele de referință ale rețelei reciproce, unitățile de măsură pe aceste axe fiind a^*, b^*, c^* :

$$\frac{s - s_0}{\lambda} = u \cdot a^* + v \cdot b^* + w \cdot c^* \tag{4.3}$$

Mărimile u, v și w pot fi determinate introducînd în ecuațiile Laue expresia (9) a vectorului $(s - s_0)/\lambda$. Ținînd seama de definiția vectorilor rețelei inverse, se obține imediat :

$$u = H, \; v = K, w = L$$

Așadar, cele trei ecuații Laue sînt echivalente cu egalitatea vectorială :

$$\frac{s - s_0}{\lambda} = r^*_{HKL} \tag{4.4}$$

prin r^*_{HKL} notîndu-se vectorul de poziție în rețeaua reciprocă, de componente H, K, L.

4.2. *Legea lui Bragg.*

W. L. Bragg a dat o explicație simplă pentru unghiurile observate ale fasciculelor difractate pe un cristal. Fasciculele difractate se obțin numai dacă reflexiile pe plane paralele de atomi interferă în mod constructiv.

Să considerăm o serie de plane nodale paralele, egal distanțate cu distanța d. Radiația este incidentă în planul desenului (fig. 5). Diferența de drum pentru razele reflectate pe planele adiacente este $2\,d \sin \theta$, unde θ este măsurat de la plan. Interferența constructivă a radiației reflectate pe planele succesive se obține atunci cînd diferența de drum este un număr întreg, n, de lungimi de undă.

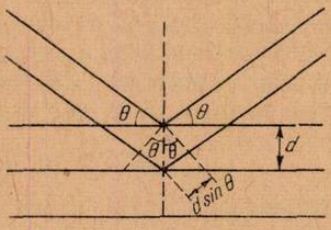


Fig. 5

Astfel, condiția pentru reflexia constructivă a radiației incidente este :

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{4.5}$$

Aceasta este legea lui Bragg. Legea lui Bragg este o consecință a periodicității relației spațiale. Reflexia Bragg se poate produce numai pentru lungimi de undă $\lambda < 2d$. Aceasta este motivul pentru care nu putem folosi lumina vizibilă.

Analize cu raze X.

5.1. Analiza röntgenospectrală se bazează pe legea lui Moselley (16) din care se poate calcula lungimea de undă corespunzătoare unui element dat Z, și deci indentifică elementul respectiv. În acest scop se utilizează un tub demontabil pe al cărui anod se pune substanța de analizat. Substanța, la bombardarea cu electroni catodici, va emite un fond continuu și un spectru caracteristic elementelor care sînt conținute în

$$\lambda = \frac{911{,}2}{\vec{r}/R} \tag{5.1}$$

probă. Razele X emise de pulbere sînt reflectate de un cristal convenabil ales și apoi înregistrate pe un film röntgenografic. Intensitatea relativă a liniilor depinde de concentrația elementului dat. Un inconvenient al metodei îl constituie faptul că este limitată la analiza elementelor cu $Z > 10$.

5.2. *Analiza chimică prin absorbție.* Radioscopia și defectoscopia cu raze X se bazează pe variația coeficientului de absorbție μ, fie în funcție de natura elementelor componente ale absorbantului, fie în funcție de lungimea de undă (15). Radiografia medicală și defectoscopia industrială urmăresc să determine anumite variații de omogenitate în materialul analizat. Intensitatea radiației este dată de relația :

$$I = I_0 e^{-(M-x)\frac{\mu_M}{\rho_M}} \cdot e^{-\frac{\mu_x}{\rho_x}} \tag{5.2}$$

unde μ_M și μ_x sînt coeficienții liniari de absorbție ai elementului de dozat x, și ai substanței analizate M.

5.3. *Analiza structurală de fază.*

Toate metodele de analiză a structuri cristaline au la bază formula fundamentală Wulf — Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \tag{5.3}$$

În care distanța interplanară d_{hkl} este legată de parametrii rețelei cristaline a sistemului dat.

În funcție de proba analizată și de compoziția spectrală a radiației folosite, există trei metode, principial diferite, de analiză röntgenostructurală și anume : metoda Laue, metoda cristalului rotitor, metoda pulberilor cristaline (Debye — Scherrer) sau variante ale acestora ca : metoda Seemon Bohlin, Sauter — Schiebold, de Jong Bauman etc.

BIBL ASTRA"
SIBIU

DIN VIAȚA SOCIETĂȚII

Societatea de Stiințe Fizice și Chimice în colaborare cu S.S.F.C., Filiala Cluj a organizat în zilele de 12—13 mai a. c. simpozionul cu tema: *„Spectroscopie și aplicațiile ei industriale"*, la care au participat 180 cadre didactice din învățământul superior din institutele de cercetare și profesori de liceu, din întreaga țară.

Lucrările simpozionului au avut loc la Institul de Izotopi Stabili din Cluj.

Cele 72 de referate și comunicări prezentate în cele două secții ale simpozionului au abordat probleme legate de spectroscopia optică, radiospectroscopie, spectroscopie nucleară, fenomene asociate, precum și aspecte ce privesc folosirea acestor metode în industrie.

În cadrul simpozionului au fost relevate realizările importante ale științei și tehnicii românești, în acest domeniu de cercetare, important pentru economia noastră națională.

Tovarăși profesori,

Societatea de Științe Fizice îi Chimice organizează:

— la **Brașov** în zilele de 22—23 sept. a.c. consfătuirea cu tema: *„Eficiența integrării în învățământ a profesorilor de fizică și chimie absolvenți ai secțiilor pedagogice.* Așteptăm referatele și scurte comunicări în care să ne comunicați părerea dvs. în legătură cu această temă pînă la data de 10 august, iar titlul pînă la 15 iunie a.c.

— la **Satu Mare** în zilele de 6—7 oct. a.c. consfătuirea cu tema: *„Rolul activităților experimentale în condițiile modernizării predării fizicii și chimiei. Lucrări de laborator și posibilitați locale de a confecționa material didactic"*.

Referatele și proiectele aparatelor vor fi trimise la Societate pînă la data de 25 august a.c. iar titlul pînă la 15 iunie a.c.

I. P. „Informația" — c. 2880

Index 43 459

Lei 3

Biblioteca Astra

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL X

7

IULIE 1973
RFCABV 10 (7) 241–280 (1973)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

STR. NUFRILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI – 45 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Stud. *Paul Burada*, Craiova

1. Structura cristalelor și studiul ei cu ajutorul razelor X (partea a II-a) 241

Stud. *Stelian Lozneanu*, București

2. Modulatoare optice cu cristale 250

Prof. *Alice Negoescu*, București

3. Sistematica nucleelor atomice. Formula Bethe-Weizsäcker pentru calcularea energiei de legătură. 252

Prof. *Mircea Mironescu*, București

4. Noi reguli privind nomenclatura în chimia anorganică. 256

Prof. *Ion Heroiu*, Rucăr

5. Sinteza hidrazinei sub acțiunea radiațiilor ionizante 265

Prof. *Sfichi Romulus*, Suceava

6. Discuția și generalizarea soluțiilor problemelor de fizică – mijloc modern de sporire a eficienței în învățarea fizicii 267

Lucrări de laborator

Prof. *Domide Leontin*, Baia Mare

7. Autodotarea laboratorului de fizică prin confecționarea materialului didactic cu mijloace proprii 274

Recenzii

8. Metode fizice în chimia organică. de *I. Pogany* și *M. Banciu*. 279

9. Chimie analitică cantitativă – volumetria, de *Candid Liteanu* și *Elena Hopirtean* . 280

10. Rezonanța nucleară în metale, de *Iuliu Pop* și *V. Niculescu*

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

Seria A

Anul X, nr. 7 iulie 1973

STRUCTURA CRISTALELOR ŞI STUDIUL EI CU AJUTORUL RAZELOR X

Stud. *PAUL BURADA*, Craiova

Metode tipice de studiu a structurilor cristaline *

6.1. Metoda Laue. Prin această metodă primim informaţii cu privire la proprietăţile geometrice ale structurii cristaline. Astfel pot fi determinate simetria cristalelor, constantele unghiulare, axele de zonă în cristal.

În cazul acestei metode radiaţia incidentă este policromatică. Fie λ_m şi λ_M lungimile de undă minimă, respectiv maximă din spectrul fasciculului incident. În acest caz vom avea o familie de sfere de reflectare, toate trecînd prin punctul O, ale căror raze variază în mod continuu între limitele $1/\lambda_m$ şi $1/\lambda_M$. Toate punctele reţelei inverse cuprinse între sferele de reflectare limită vor defini plane cristaline ce generează maxime de difracţie. Deformarea cristalului modifică în mod corespunzător reţeaua inversă a cristalului şi implicit maximul de difracţie.

Tehnica de lucru este relativ simplă şi anume se foloseşte un fascicul de raze X suficient de bine combinat, care cade pe monocristalul de studiat. Înregistrarea maximelor de difracţie se face cu un film fotografic plan, normal axei fasciculului de raze X. Radiaţia folosită în această metodă de analiză structurală este radiaţia de frînare produsă de tubul Röentgen.

Intensitatea componentei de o anumită lungime de undă a spectrului radiaţiei produse este dată de relaţia:

$$I_\lambda = \text{const.} \frac{c^2 z}{\lambda_0 \lambda^3} (\lambda - \lambda_0) \qquad (6.1)$$

unde: Z — este numărul atomic al anodului masiv al tubului de raze X; c — viteza luminii în vid; λ_0 — lungimea de undă minimă în spectrul produs. Valoarea λ_0 se obţine din relaţia:

$$[\lambda_0]\ \text{A}^0 = \frac{12{,}370}{(V)\ \text{KV}} \qquad (6.2)$$

în care V reprezintă diferenţa de potenţial aplicată pe tubul de raze X. Practic distanţele l_i măsurate pe filmul fotografic, între diferitele maxime de difracţie şi punctul în care axa fasciculului incident înţeapă planul filmului, sînt determinate de mărimile unghiurilor Bragg, θ_i:

$$l_i = D.\text{tg}2\theta_i \qquad (6.3)$$

* Urmare din nr. trecut.

unde prin D s-a notat distanța de la centrul cristalului la filmul fotografic. Măsurarea acestor distanțe permite așadar asocierea unghiului Bragg, fiecărui maxim de difracție observat. O construcție geometrică simplă permite apoi construirea proiecției sterografice a planelor cristaline care au generat aceste maxime.

Metoda Laue aduce o contribuție importantă la determinarea orientării monocristalelor. Pentru aceasta este suficient a obține trei imagini de difracție, a trei poziții ale eșantionului de studiat, fixat inițial în mod arbitrar în camera de difracție, și care corespund unor rotații de 60° ale cristalului în jurul aceleiași axe a capului goniometric. Proiectarea stereografică a fiecăreia din imagini dă posibilitatea cunoașterii pozițiilor relative a normalelor corespunzătoare unui grup de familii de plane cristaline. Ansamblul de trei imagini dă posibilitatea stabiliri tipului de simetrie propriu cristalului și sistemului cristalin căreia îi aparține.

În metoda Laue, imaginea de difracție reflectă nemijlocit simetria cristalului și se poate obține orientarea lui față de o direcție oarecare, de exemplu axa fasciculului de raze X. În imaginea Laue mai pot apărea și maxime difuze datorită agitației termice, maxime a căror formă poate furniza informații asupra modului în care se produc oscilațiile rețelei cristaline, și, implicit asupra proprietăților de anizotropie ale cristalului studiat. Prezența deformărilor în cristal conduce la lărgirea și deformarea maximelor de difracție cu o pronunțată tendință radială. Prin asterizarea imaginii Laue se înțelege tocmai această implicare a imaginii de difracție.

6. 2. Metoda cristalului rotitor.

Această metodă permite rezolvarea următoarelor două probleme importante ale analizei structurale:

— Determinarea perioadelor de identitate de-a lungul diferitelor direcții cristaline și, în particular, a perioadelor de identitate pe cele trei axe cristalografice care descriu structura cristalului.

— Stabilirea grupei spațiale căreia îi aparține structura cristalină studiată.

În principiu metoda cristalului rotitor permite identificarea structurii cristaline și determinarea parametrilor geometrici și fizici care o definesc. Din stabilirea reflexiilor interzise se obțin date importante cu privire la structura cristalină. Tehnica de lucru în cazul în care filmul înregistrator este în repaus constă în trimiterea unui fascicul monocromatic de raze X pe un eșantion monocristalin ce execută o mișcare de rotație sau oscilație în jurul unei axe, care în majoritatea cazurilor, este perpendiculară pe axa fasciculului incident. Înregistrarea maximelor de difracție se face pe un film fotografic a cărui poziție rămîne fixă în spațiu în tot timpul experienței. În mod curent filmul fotografic este așezat pe suprafața unui cilindru a cărui axă coincide cu axa de rotație a cristalului.

Unghiul de împrăștiere 2θ poate fi determinat dacă se măsoară coordonatele x și z ale maximului de difracție, pe filmul fotografic.

$$\cos 2\theta = \cos\frac{x}{r}\cdot\cos\left[\operatorname{arc\,tg}\frac{z}{r}\right] \tag{6.4}$$

Relația (6.4) permite calcularea unghiului Bragg pentru fiecare maxim de difracție observat. Cu ajutorul legii Bragg se poate calcula apoi valoarea distanței interplanare d_{hkl}.

În metoda cristalului rotitor o importanță mare trebuie acordată alegerii a doi factori și anume : tipul de radiație și dimensiunea cea mai potrivită pentru proba studiată. Dacă notăm cu N numărul de noduri cuprinse în celula elementară și V^* volumul acestei celule, atunci numărul de maxime de difracție ce poate fi obținut în tehnica cristalului rotitor, dacă se folosește o radiație de lungime de undă λ, va fi dat de relația :

$$N = \frac{2\pi^2}{\lambda^3} \cdot \frac{N}{V^*} = \frac{2\pi^2}{\lambda^3} \cdot V \cdot N \qquad (6.5)$$

unde $V = \frac{1}{V^*}$ este volumul celulei elementare a rețelei crsitaline inverse.

În cazul cînd filmul înregistrator este mobil, imaginea de difracție este înregistrată pe un film cilindric al cărui ax coincide cu axul de rotație al cristalului, dar care execută în cursul expunerii o mișcare de translație pe direcția acestui ax.

Metoda cristalului rotitor este utilizată mult la determinarea mărimilor parametrilor ce definesc celula elementară. În general numărul parametrilor este șase și anume mărimile celor trei laturi ale celulei elementare și cele trei unghiuri definite de aceste laturi. Numărul parametrilor poate fi și mai mic, de exemplu la cristalele cu simetrie cubică avem un singur parametru. În principiu, metoda cristalului rotitor conduce la determinarea directă a parametrilor celulei elementare a rețelei inverse.

6.3. Metoda pulberilor cristaline.

Cu ajutorul acestei metode se pot obține informații privitoare la simetria structurii cristaline. Se pot determina astfel :

a) mărimile parametrilor ce definesc celula elementară ; b) modul de umplere a celulei elementare ; c) identificarea sistemului cristalin căruia îi aparține proba studiată.

Se mai pot obține informații privitoare la structura reală a probei studiate de exemplu : a) determinarea tensiunilor interne în proba studiată ; b) determinarea direcției de texturare ; c) determinarea procentului cristalitelor orientate preferențial, și dimensiunile medii ale acestora.

În sfîrșit se mai pot obține date privitoare la compoziția probei studiate ca : a) identificarea structurilor cristaline prezente în probă și deci a substanțelor prezente în probă ; b) stabilirea procentului în care diferitele componente sînt prezente în proba studiată.

În metoda pulberilor se folosesc două tehnici : A) *Tehnica fotografică.* B) *Tehnica difractometriei de raze X.*

A. În metoda pulberilor, imaginea de difracție se obține trimițînd un fascicul de raze X monocromatic ,suficient de îngust, pe o probă policristalină constituită din cristalite suficient de fine, total dezorientate. Metoda experimentală cea mai răspîndită este metoda Debye — Scherrer. Principalele avantaje ale metodei Debye — Scherrer sînt următoarele : necesită o cantitate relativ mică de substanță pentru realizarea probei, de ordinul a 0,1 mg ; permite înregistrarea practică a tuturor maximelor de difracție date de probă, iar aparatura necesară este relativ simplă.

Fie r — raza camerei de difracție ; D — distanța de la fanta de intrare a colimatorului, la centrul camerei de difracție ; S — lărgimea fantei ; Δ — lărgimea totală a liniei de difracție ; 2θ — unghiul sub care este împrăștiată radiația incidentă. Dacă prin α și β se notează unghiurile

formate de axul colimatorului cu razele limită ce îl străbat, căzînd totuşi pe obiectul studiat, atunci :

$$\Delta = \frac{2r}{R} + \alpha + \beta \tag{6.6}$$

În general, valorile lui α şi β sînt suficient de mici pentru a putea aproxima tg α şi tg β, rspectiv cu α şi β. În acest caz :

$$\alpha = \frac{\frac{S}{2} + r\cos 2\theta}{D - r\sin 2\theta}\ ; \qquad \beta = \frac{\frac{S}{2} + r\cos 2\theta}{D + r\sin 2\theta} \tag{6.7}$$

Dat fiindcă în montajele experimentale curente $r \sin 2\theta = 0$, din relaţiile (6.7) rezultă $\alpha = \beta$, aşa încît relaţia (6.6) devine :

$$\Delta = \frac{2r}{R} + 2\alpha = \frac{S}{D} + 2r\left[\frac{1}{R} + \frac{\cos 2\theta}{D}\right] \tag{6.8}$$

Din ultima relaţie rezultă că lărgirea liniei de difracţie, datorită montajului experimental, scade odată cu creşterea unghiului de împrăştiere, valoarea minimă fiind obţinută pentru unghiul de 180^0.

Dacă se consideră D aproximativ egal cu R, atunci :

$$\Delta = \frac{1}{R}[S + 2r\ (1 + \cos\ 2\theta] \tag{6.9}$$

Deci, lărgirea liniei de difracţie va fi cu atît mai mică cu cît raza camerei de difracţie va fi mai mare, iar raza obiectului studiat va fi mai mică.

A doua metodă de lucru este cea de focalizare, care se realizează cu ajutorul camerei de difracţie Seeman — Bohlin, şi poartă acest nume. Camera poate fi construită pentru două variante de lucru : simetrică şi antisimetrică, după cum maximele de difracţie sînt distribuite de ambele părţi ale axei fasciculului de raze X incident, sau numai de o parte a acestei axe.

Înregistrarea maximului de difracţie se efectuează cu un film fotografic aşezat pe circumferinţa camerei de difracţie. Avantajul camerelor de difracţie cu focalizare constă în aceea că permit şi înregistrárea maximelor de difracţie ccrespunzătoare unghiurilor Bragg foarte mari.

B). A doua tehnică de lucru folosită în studiul pulberilor cristaline este aceea a difractometriei de raze X, care e denumită uneori impropriu, spectrometrie de raze X.

În principiu, un difractometru de raze X are aceeaşi optică ca a unei camere de difracţie Seeman — Bohlin în montajul asimetric, dar filmul fotografic înregistrator este înlocuit cu un contor Geiger-Müller ce se deplasează pe circumferinţa pe care este înfăşurat filmul. Gazul absorbant al radiaţiei X, folosit în contor, se alege în funcţie de domeniul spectral în care se fac măsurătorile.

În continuare vom expune cîteva date cu privire la modul de efectuare a unei analize calitative şi cantitative a pulberilor cristaline.

Scopul urmărit în acese analize constă în : a) Stabilirea componentelor cu structura cristalină distinctă prezente în proba studiată ; b) Determinarea proprietăţilor acestor componente.

Prima operație poate fi executată relativ ușor, deoarece încă din 1942 a fost publicată o cartotecă conținînd fișele tuturor compușilor cristalini a căror structură a fost identificată. În momentul de față cartoteca conține cîteva mii de asemenea fișe. Fișele sînt așezate în ordinea descrescătoare a valorilor lui d, corespunzătoare liniilor de difracție de intensitate maximă.

Există un fișier A.S.T.M (inițialele societății care îl editează) care reduce, în principiu, analiza calitativă structurală la identificarea grupului de trei linii-cele mai intense-din imaginea de difracție dată de structura cristalină și la măsurarea valorilor corespunzătoare ale lui d. Folosind apoi fișierul, se poate găsi fișa structurii prezente în probă.

Analiza structurală cantitativă urmărește stabilirea proporțiilor în care diferitele componente cu structuri diferite sînt prezente în proba studiată. Pentru efectuarea unei asemenea analize, este esențial să se facă măsurători ale intensităților liniilor de difracție. Aceasta se realizează cu ajutorul etalonului intern prin care înțelegem includerea unei substanțe martor într-o proporție dată în eșantionul analizat. În acest caz, în aceleași condiții experimentale se obțin atît liniile de difracție ale probei analizate cît și ale probei martor. Se prepară două astfel de eșantioane, unul reprezentînd amestecul dintre materialul studiat și materialul martor, cel de al doilea — amestecul dintre materialul etalon, cu concentrația volumetrică cunoscută a structurii **j**, și materialul martor. Din compararea celor două imagini de difracție obținute, a intensităților liniei (h,k,l) a structurii **j** cu liniile (h',k',l') ale structurii martor, se obțin relațiile :

$$\frac{i_j}{i_m} = \frac{(1-c)\ c_j}{c} \cdot \frac{q_j \cdot n_j \cdot e^{-2M_j}}{q_m \cdot n_m \cdot e^{-2M_m}}$$
$$\frac{[i_j]_e}{i'_m} = \frac{(1-c')\ [c'_j]e}{c'} \cdot \frac{q_j \cdot n_j \cdot e^{-2M_j}}{q_m \cdot n_m \cdot e^{-2M_m}} \qquad (6.10)$$

unde prin c și c' s-au notat proporțiile volumetrice de substanță martor în cele două eșantioane studiate, iar indexul m este asociat mărimilor specifice acestei substanțe. Dacă $c = c'$, atunci $i'_m = i_m$ și din (6.10) rezultă imediat :

$$c_j = [c_j]_e \frac{i_j}{[i_j]_e} \qquad (6.11)$$

Folosirea acește metode duce la obținerea unei precizii mai bune de 5% în analiza structurală cantitativă.

Cu ajutorul metodei pulberilor cristaline se mai pot determina și anumite defecte cristaline ca: a) Deformări rezultînd din alunecarea de-a lungul unei direcții cristalografice a planelor cristaline; b) Deformări constînd în modificarea parametrilor celulei elementare.

7.1. *Aparatura de raze X.*

Elementele principale ale oricărei instalții de raze X sînt : blocul generator — tubul de raze X, blocul de înaltă tensiune, alimentare și comandă, blocul de înregistrare.

a) *Tuburi de raze X.* În principiu un tub de raze X se compune din doi electrozi — un filament (K) și un anod (A), așezați într-un spațiu vidat (10^{-4}—10^{-6} torri), între care se aplică o diferență de potențial de 10—1000

KV. După mecanismul de emisie a electronilor, tuburile Röntgen sînt de două tipuri:

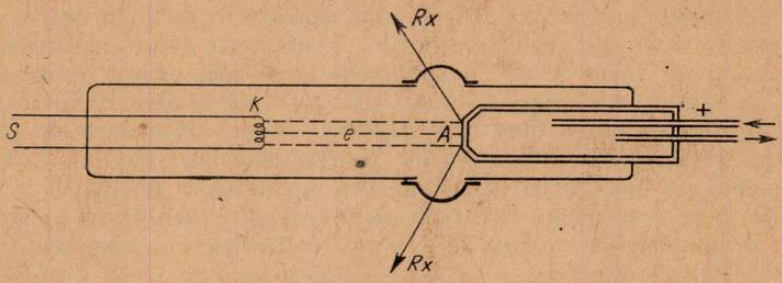


Fig. 6 Secţiune printr-un tub de raze X.

— tuburi ionice Crooks (tub cu catod rece, umplut cu un gaz la o presiune anumită, în care electronii se obţin prin bombardarea unui catod dintr-un material cu număr atomic mic, de către ioni pozitivi;

— tuburi electronice Coolidge (tub cu catod cald) în care fasciculul de electroni se obţine prin încălzirea unui filament de Wolfram sau tantal, în formă de V sau de spirală. Ambele tipuri pot fi fixe (vidate şi ermetic închise) sau demontabile (se videază înainte de a începe lucrul).

Deoarece pentru producerea razelor X este necesară o parte foarte mică din energia electronilor accelerați ($\sim 1\%$),cea mai mare parte a energiei lor cinetice transformîndu-se în căldură disipată în masa anodului, se impune o răcire a anodului. În acelaşi scop anodul propriu-zis se execută din metale cu temperatură înaltă de topire, W, Mo (2620°C), şi se montează sub formă de strat subţire pe un suport cu conductibilitatea mare (Cu, Ag). Tuburile sînt prevăzute cu 1 — 4 ferestre dintr-un material absorbant pentru raze X (sticlă Lindeman, foiţă de mică sau de bariu).

Electronii emişi de filament şi accelerați de diferența de potențial anod-catod, cad pe suprafaţa anodului dînd naştere la raze X. Caracteristicile fasciculului emis depind de materialul anodului, de tensiunea de accelerare şi de curentul anodic al tubului, care este determinat la rîndul său de curentul de încălzire.

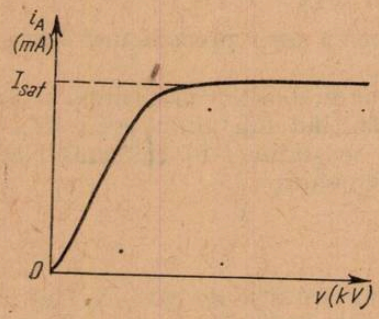


Fig. 7. Caracteristica volt-amperică a unui tub de raze X

b) *Sursa de înaltă tensiune* este formată dintr-un transformator în ulei, care asigură o putere de ordinul a 2 KW în regim permanent, pentru instalaţii obişnuite, la o tensiune de 50—60 KV, avînd unul din poli puşi la pămînt.

Masa de comandă — separată sau montată chiar pe carcasa instalației, cuprinde : un voltmetru de rețea care indică tensiunea, un miliampermetru pentru curentul anodic, becuri de semnalizare pentru tensiunea de rețea, precum și comutatoare.

c) *Blocul de înregistrare*, cuprinde un dispozitiv analizor, cristalul spectrometrului de raze X, sau camerele de difracție cu proba de analizat la instalații rőntgenostructurale, și un dispozitiv traductor — constînd dintr-o casetă fotografică cu film rőntgenografic, sau un contor de radiații.

7.2. *Inregistrarea razelor X*

Se realizează cu ajutorul tehnicii fotografice (descompunerea halogenurilor de Ag și separarea argintului coloidal) sau prin măsurarea rőntgenogramelor, care sînt de două feluri : a) măsurători fotometrice — intensități, sau mai exact înnegriri ; b) măsurători geometrice — distanțe sau unghiuri dintre imaginile de interferență. Felul înregistrării depinde de scopul urmărit.

7.3. *Spectre de raze X.*

Razele X au fost descoperite de W. K. Rőntgen (1895) în timp ce studia trecerea curentului electric prin gazul rarefiat dintr-un tub de descărcare. S-a observat că aceste raze produc iluminarea substanțelor fluorescente, ionizarea gazelor și înnegrirea emulsiilor fotografice; trec prin corpuri opace pentru lumina obișnuită și nu sînt deviate de cîmpurile electromagnetice.

Pe baza acestor proprietăți s-a ajuns la concluzia că razele X sînt vibrații de natură electromagnetică avînd lungimea de undă λ de ordinul 10^{-8}(Å). Ulterior cercetarea acestor radiații a arătat existența a două tipuri de spectre : unul continuu, peste care se suprapune altul caracteristic, format din linii spectrale care se grupează în serii notate K, L, M,... și avînd λ bine determinat.

Liniile spectrului caracteristic Rőntgen apar prin trecerea atomului dintr-o stare de energie W_m în altă stare, W_n — adică prin revenirea unui atom din starea ionizată în starea normală. Trecerea $W_m \rightarrow W_n$, este însoțită de emisia unui foton, avînd energia :

$$h\nu = -[W_n - W_m] \tag{7.1}$$

unde W_n este energia stării inițiale a atomului, iar W_m energia stării finale. Semnul minus corespunde absorbției sau emisiei unui foton.

Toate liniile emise la trecerea de pe diverse nivele superioare pe un nivel inferior, formează o serie caracteristică.

Razele X de frînare sau cele caracteristice, la ieșirea din materialul în care s-au produs, pot la rîndul lor să cedeze electronilor o energie suficientă pentru a-i scoate de pe orbitele lor. Acești electroni se numesc fotoelectroni. Atomii astfel ionizați pot reveni în stare normală prin emisie de linii caracteristice Rőntgen, care formează așa-numita *radiație de fluorescență* sau spectrul secundar de raze X. Deosebirea între razele X primare și cele de fluorescență constă în aceea că, pe cînd spectrul primar este însoțit de fondul continuu, spectrul secundar constă numai din linii caracteristice. Energia fotoelectronilor este dată de ecuația lui Einstein :

$$W_{cin} = \frac{1}{2} mv^2 = h\nu - W_{leg} \tag{7.2}$$

Unde W_{leg} este energia de legătură a electronului pe nivelul dat.

7.4. *Proprietățile generale ale razelor X.*

La trecrea printr-un strat de materie de grosime dată, razele X suferă fenomenele de absorbție, difuzie și difracție. Măsurînd intensitatea fasciculului incident se observă o variație a acesteia la trecerea prin material și anume o scădere. Aceasta datorită difuziei razelor, adică devierii lor de la direcția razei incidente și deci scoaterea lor din fasciculul direct. Absorbția e un fenomen pur atomic, ceea ce permite însumarea coeficienților diferiților atomi ai unei molecule, astfel:

$$\tau_{mol} = \frac{M}{N}\tau_m = \frac{1}{N}\Sigma\, n_i \cdot A_i \cdot \tau_{mi} \tag{7.3}$$

unde M este greutatea moleculară, n_i = numărul de atomi de tip i, iar A_i — greutatea atomică a elementului.

Absorbția razelor X are o mare importanță deoarece pe baza proprietății de aditivitate a absorției și a relației (7.3) se explică radiografia medicală și defectoscopia.

Difuzia razelor X este de două feluri: difuzia coerentă (Thomson), și difuzia incoerentă sau efectul Compton. Difuzia incoerentă are loc cu schimbarea lungimii de undă.

Expresia intensității radiației difuzate este de forma:

$$I = I_0\left[Z^2 f^2 + \frac{z\ (1 - f^2)}{[1 + \Lambda(1 - \cos\varphi)]^3}\right] \tag{7.4}$$

unde f este *factorul de structură atomic*, iar Λ lungimea de undă Compton.

Difracția razelor X se produce la suprafața de separare a două medii și constă în dependența indicelui de refracție, de frecvență.

7.5. *Intensitatea maximemelor de difracție.*

Vom considera un cristal ideal, adică un cristal cu structura geometrică perfect ordonată avînd dimensiunile suficient de mici pentru a putea presupune că absorbția și împrăștierea multiplă a radiației pot fi neglijate și pentru care indicele de refracție este unu.

Dacă numărul de atomi în cristalul considerat este: $N = N_1 \times N_2 \times N_3$; dacă A/R este amplitudinea undei împrăștiate coerent de un atom sau grupare de atomi, la distanța R de cristal; dacă $\bar{s}'$ definește o direcție de împrăștiere apropiată direcției $\bar{s}$, corespunzătoare unui maxim de difracție, atunci:

$$\frac{\bar{s}' - \bar{s}_0}{\lambda} = \frac{\bar{s}' - \bar{s}}{\lambda} + \frac{\bar{s} - \bar{s}_0}{\lambda} = \bar{\delta} + \bar{r}^*_{hkl} \tag{7.5}$$

Vectorul $\bar{\delta}$ poate fi exprimat prin componentele lui în raport cu axele de referință ale rețelei inverse:

$$\bar{\delta} = u \cdot \bar{a}^* + v\bar{b}^* + w\,\bar{c}^* \tag{7.6}$$

Diferența de fază-între unda împrăștiată de atom sau gruparea de atomi din cristal, în nodul definit de vectorul de poziție $\bar{\delta}$ și unda împrăștiată

de gruparea de atomi situată în originea sistemului de referință, va fi :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} [\bar{s}' - \bar{s}_0] \ \bar{r}_i = 2\pi \ [\bar{\delta} + \bar{r}^*_{hkl}] \ \bar{r}_i \tag{7.7}$$

Vectorul $\bar{r}_i$ este un vector de poziție de forma :

$$\bar{r}_i = p_i \cdot \bar{a} + q_i \cdot \bar{b} + r_i \cdot \bar{c} \tag{7.8}$$

unde p_i, q_i, r_i sînt numere întregi. Ținînd seama de definiția vectorului r^*_{hkl}, relația (7.7) se scrie astfel :

$$\varphi = 2\pi \ (u \cdot p_i + v \cdot q_i + w \cdot r_i) + 2\pi n \tag{7.9}$$

unde n este un număr întreg.
Pentru a găsi intensitatea radiației împrăștiate coerent pe direcția $\bar{s}'$ de către întregul cristal considerat, trebuie însumate amplitudinile undelor împrăștiate de către toți atomi și calculat modulul pătrat al acestei sume :

$$I_{hkl}(u,v,w) = \left|\frac{A}{R}\right|^2 \left|\sum_i e^{-2\pi i[u \cdot p_i + v \cdot q_i + w \cdot r_i]}\right|^2 \tag{7.10}$$

Efectuînd operațiile de însumare se obține :

$$I_{hkl}(u,v,w) = \left|\frac{A}{R}\right|^2 \frac{\sin^2 \frac{1}{2} 2\pi \ uN_1}{\sin^2 \frac{1}{2} 2\pi \ u} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} 2\pi v N_2}{\sin^2 \frac{1}{2} 2\pi \cdot v} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} 2\pi w N_3}{\sin^2 \frac{1}{2} 2\pi \cdot w} \tag{7.11}$$

Din relația (7.11) rezultă că intensitatea maximă a radiației împrăștiate coerent pe planele (h, k, l), corespunde valorilor $u = v = w = 0$, adică unei direcții de propagare definite de versorul $\bar{s}$.

Se mai definește și o intensitate integrală dată de relația :

$$I_{hkl} = \int_V I_{hkl} \ du \ dv \ dw \tag{7.12}$$

Valoarea intensității integrale a unui maxim de difracție se calculează pentru fiecare din cele trei metode de analiză, obținîndu-se următoarele relații finale.

a) *Metoda Laue.*

$$I_{hkl} = \frac{|A|^2}{V^2} \cdot \frac{\lambda^4}{2 \ \sin^2 \theta} \delta V \tag{7.13}$$

unde λ este lungimea de undă a componentei spectrale a fasciculului incident ce suferă reflexia Bragg pe familia de plane (h, k, l), θ este unghiul Bragg, V este volumul celulei elementare în rețeaua directă, iar $\delta V = N \cdot V$ unde N este numărul de atomi din cristal).

b) *Metoda cristalului rotitor.*

$$I_{hkl} = \frac{|A|^2}{V^2} \cdot \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \varphi}{\sin^2 \theta}}} \cdot \delta V \tag{7.14}$$

φ este unghi de împrăştiere corelat cu unghiul Bragg.

c) *Metoda pulberilor cristaline.*

Intensitatea integrală a unui maxim de difracţie în acest caz va fi :

$$I_{hkl} = \frac{|A|^2}{V^2} \cdot \frac{\lambda^3}{4\sin\theta} \tag{7.15}$$

Semnificaţia notaţiilor este aceeaşi ca în cazurile precedente.

Concluzii. Fără a avea pretenţia de a atinge toate aspectele unei probleme atît de complexe, materialul poate introduce pe cititor în problematica domeniului prezentat. De asemenea din succinta prezentare făcută, au reieşit principalele posibilităţi oferite în domeniul investigării structurii cristaline, de către razele X.

În primul rînd se poate afla structura reticulară a cristalelor adică modul cum sînt distribuiţi în reţeaua cristalină atomii ; grupele de atomi, ionii. Spectrele şi spectrogramele care se obţin prin difracţia razelor X pe reţeaua cristalină permit cunoaşterea structurii şi proprietăţilor corpului solid.

Imaginea de difraţie a unui policristal poate fi utilizată pentru determinarea parametrilor celulei elementare, caracteristici structurii studiate.

Lărgimea unei linii de difracţie, măsurată la jumătatea înălţimii ei ne dă informaţii preţioase cu privire la dimensiunea medie a cristalelor studiate.

Se mai pot obţine date cu privire la tensiunile interne. Aceasta datorită faptului că fiecărui tip de tensiune îi va corespunde o anumită schimbare structurală şi, deci un anumit tip de modificare a imaginii de difracţie, faţă de imaginea caracteristică corpului netensionat.

În încheiere amintim şi o altă utilizare care a căpătat o importanţă destul de mare şi anume în analiza structurală calitativă şi cantitativă. Pentru aceasta se compară datele structurale extrase din imaginea de difracţie a probei studiate cu cele caracteristice diferitelor substanţe cristaline cunoscute.

MODULATOARE OPTICE CU CRISTALE

Student *STELIAN LOZNEANU*, Bucureşti

Actualele cercetări în domeniul magnetismului se îndreaptă într-o mare măsură către noul domeniu, optoelectronica. Cu toate că termenul de optoelectronică este recent, această tehnică este destul de veche, Hertz constatînd influenţa luminii asupra tensiunilor de declanşare a arcurilor electrice.

Optoelectronica a devenit „o tehnică avansată", după realizarea diodelor fotoemisive LED (Light Emissive Diode) ; o astfel de diodă este constituită dintr-o joncţiune PN polarizată în sens direct şi unde o parte din purtătorii minoritari ce sînt injectaţi, cedează o fracţiune din energia lor pentru a da naştere la fotoni. În optoelectronică o utilizare foarte

BIBL... STRA"
SIBIU

mare o are laserul (diodele fotoemisive sînt părți constitutive ale laserilor cu semiconductori). Prin utilizarea undelor optice crește volumul de informație, deoarece cantitatea informațională transmisă este proporțională cu frecvența undei purtătoare. Pentru a utiliza enorma capacitate a fasciculului laser în comunicații, trebuie să facem apel la noile tipuri de modulatoare de lumină. Pentru modularea fasciculului emis de laseri se pot folosi toate cele trei tipuri de modulație, modulația în amplitudine (MA), de fază (MP), și de frecvență (MF). La modulația de amplitudine o metodă simplă este aceea a variației puterii de pompaj (metodă utilizată la laserii semiconductori, la care se variază curentul prin LED). Domeniul frecvențelor de lucru este dat de durata de viață τ a purtătorilor minoritari, frecvența maximă de modulație fiind 1/6. În cazul arseniurii de galiu (AsGa), τ este de ordinul 10^{-9} sec., încît frecvența maximă este de ordinul GHz-lor. Modulația de fază poate fi obținută cu ajutorul metodelor electrono-optice sau a celor magneto-optice, metode care utilizează fenomenul de dependență a vitezei luminii într-un anumit mediu, de cîmpul electric sau magnetic aplicat din exterior.

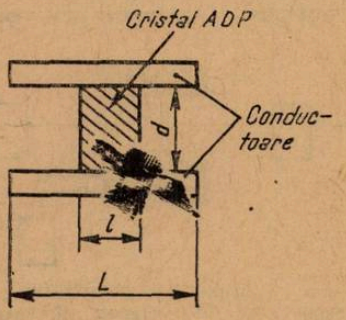


Fig. 1

În figura 1 se prezintă un dispozitiv ce utilizează fenomenul electrono-optic. Dispozitivul este realizat din două conductoare care formează o linie de transmisie, prin care se propagă semnalul modulator. Între aceste conductoare se dispun în mod periodic cristale de ADP (fosfat acid de amoniu), cu axul optic perpendicular pe conductoare. Între cele două conductoare se propagă lumina care trebuie modulată. Variația de fază într-o celulă a dispozitivului este: $\Delta\varphi = \frac{\omega(L-l)}{c} + \frac{\omega l}{c'}$, unde c' este viteza luminii în cristalul de ADP. Variația vitezei luminii în acest cristal este direct proporțională cu cîmpul electric transversal: $\Delta c' = kE$. Variația de fază determinată de variația vitezei luminii în cristal este următoarea $\Delta\varphi = \frac{\omega l}{c'^2}\Delta c'$. Banda de modulație a acestui dispozitiv se întinde pînă la 2 GHz., puterea absorbită este de 12 W la un grad de modulație $m = 1$, impedanța caracteristică Z_0 este de 50 ohmi, iar atenuarea luminii la trecerea prin modulator este de 6 dB.

Modulația de frecvență se poate obține utilizînd efectul Zeeman sau Stark, pentru a varia distanța dintre nivelele energetice. Modulatorul de lumină este capabil să imprime informația (de exemplu, un program de televiziune) pe un fascicul de lumină.

De curînd s-a realizat un modulator utilizînd un cristal de granat itriu-fier și efectul Faraday asupra rotației planului de polarizare sub acțiunea cîmpului magnetic. Granatul itriu-fier prezintă, ca de altfel toate substanțele magnetice, proprietatea numită : efect Faraday, care constă din rotirea planului de polarizare a unui fascicul de lumină. Faraday a constatat că dacă un bloc de sticlă este supus acțiunii unui cîmp magnetic, cîmp paralel cu direcția luminii în bloc, planul de polarizare al luminii se rotește ; sensul de rotație se inversează, dacă inversăm direcția cîmpului magnetic. Efectul produs în sticlă este neînsemnat și sînt necesari magneți puternici pentru a produce o rotație măsurabilă. Pentru a realiza dispozitive utile, este necesar să se obțină o rotație a planului de polarizare de cel puțin 45°. Caracteristica esențială a granatului itriu-fier o constituie prezența unei puternice rotații magneto-optice, o înaltă transparență în apropierea domeniului infraroșu.

Dispozitivul de optoelectronică cel mai important este, după cum am mai arătat, modulatorul de lumină. Acesta permite, cu ajutorul unei comenzi electronice, modificarea intensității luminii ce-l străbate. Figura 2 descrie un sistem de modulator magneto-optic. Se introduce un disc de cristal într-un mic bobinaj. Curentul prin bobină produce un cîmp

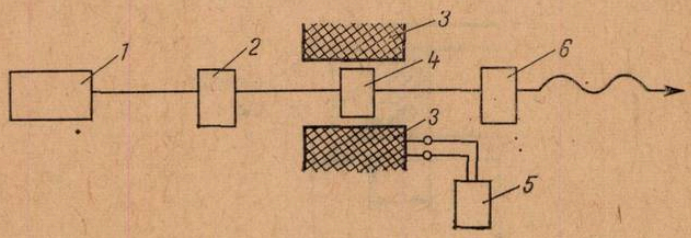


Fig. 2. 1 — sursă de lumină; 2 — polarizator; 3 — bobine, 4 — disc de granat itriu — fier; 5 — circuit alimentare; 6 — analizor (polarizator II) înclinat cu axa la 45° față de primul polarizator.

magnetic de-a lungul axei sale. Acesta produce o rotire a planului de polarizare a luminii atît în sensul de rotație a acelor de ceasornic cît și invers. Al doilea polarizor transformă această oscilație a planului de polarizare într-o modulație de amplitudine.

Acest modulator este utilizat în special ca obturator de lumină în analizoarele de gaz, care controlează concentrația de gaz în funcție de absorbția de raze infraroșii (aplicație la măsurarea concentrației poluante din atmosferă). Utilizarea unui modulator cu granat itriu-fier în aceste sisteme elimină piesele mobile și are același grad de fiabilitate ca și sistemele cu semiconductoare.

În viitor, dispozitivele magneto-optice își vor ocupa locul lor în sistemele de calcul, în instalațiile de măsură și comunicații, unde ele vor juca un rol tot atît de important ca și materialele magnetice tradiționale.

SISTEMATICA NUCLEELOR ATOMICE. FORMULA BETHE-WEIZSÄCKER PENTRU CALCULAREA ENERGIEI DE LEGĂTURĂ.

Prof. *ALICE NEGOESCU*, București

În natură se găsesc în afara nucleelor stabile și nuclizi radioactivi cu viață atît de lungă, încît încă nu s-au dezintegrat complet în cei peste

șase miliarde de ani care au trecut de la formarea Pământului. Astfel de nuclee sînt de exemplu nucleele de U și Th. Majoritatea nucleelor radioactive cunoscute se obțin artificial prin reacții nucleare și este de așteptat ca în viitor să se obțină și alți izotopi radioactivi, în special din cei cu viață scurtă.

Toate nucleele stabile, precum și cele nestabile, ce se găsesc în natură, pot fi reprezentate prin puncte într-o diagramă în care pe ordonată se reprezint numărul protonilor $Z = P$ (deoarece se știe că numărul atomic Z reprezintă numărul sarcinilor pozitive din nucleu, deci al protonilor P)iar pe abscisă numărul neutronilor $N = A - Z$. Dreapta punctată înclinată la 45° corespunde compoziției nucleelor în care $Z = P = N$ (fig 1).

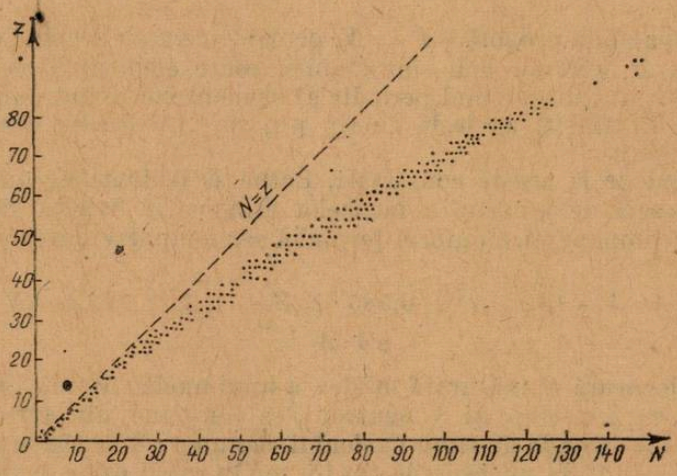


Fig. 1

Nucleele ușoare se găsesc pe dreaptă sau în imediata vecinătate sub dreaptă. Numai ${}_{1}^{1}H$ și izotopul foarte rar al heliului ${}_{2}^{3}He$ sînt nuclee stabile cu surplus de protoni și se găsesc în această zonă. Odată cu creșterea numărului de masă, compoziția nucleelor se abate din ce în ce mai mult de la dreapta corespunzătoare compoziției $P = N$, nucleele grele prezentînd o creștere a proporției de neutroni.

Din diagramă se deduce că numai o anumită proporție de protoni și neutroni duce la formarea unor nuclee stabile sau cu viață foarte lungă, care ocupă în diagramă o zonă relativ îngustă. Izotopii radioactivi obținuți artificial pot fi introduși în diagramă în spațiile dintre atomii stabili, precum și în imediata apropiere a zonei ocupate, deasupra sau dedesubtul ei.

Din punct de vedere al numărului de protoni și de neutroni, nucleele se pot clasifica în nuclee cu număr par de protoni și neutroni, cu număr impar, cu număr par și impar și cu număr impar și par.

În natură predomină nucleele de tipul p-p, cu număr par de protoni și neutroni, aceste nuclee fiind mai numeroase și mai frecvente De exemplu atomii O—16 (p-p) și Si—28 (p-p) reprezintă 75% din materia scoarței pămîntești, în schimb atomi stabili de tip i-i se cunosc numai șase și anume : ${}_{1}^{2}H$, ${}_{3}^{6}Li$, ${}_{5}^{10}B$, ${}_{7}^{14}N$, ${}_{23}^{50}V$, ${}_{73}^{180}Ta$, unii dintre ei fiind probabil radio nuclizi cu viață foarte lungă.

Stabilitatea nucleelor atomice este în mare măsură determinată de numărul și proporția nucleonilor ce le alcătuiesc. Pentru nuceele stabile

Tabel. **Numărul n de nuclee stabile de diferite tipuri**

Z	N	Tip	n
par	par	p—p	164
par	impar	p—i	55
impar	par	i—p	50
impar	impar	i—i	6

ușoare este valabilă proporția $P = N$, pentru cele grele trebuie ca $N > P$. Nucleele cu $Z > 83$ nu mai sînt stabile, toate elementele ce se găsesc dincolo de bismut în sistemul periodic al elementelor avînd numai izotopi radioactivi. În sfîrșit, nucleele de tip p-p sînt favorizate din punct de vedere energetic.

Pornind de la aceste constatări, Bethe și Weizsäcker au căutat să exprime energia de legătură a nucleelor atomice în funcție de numărul nucleonilor componenți. Conform formulei semiempirice date de ei:

$$E_l = 14{,}1 \cdot A - 13{,}1 \cdot A^{\frac{2}{3}} - 0{,}585 \cdot Z(Z-1)A^{-\frac{1}{3}} - 18{,}1 \cdot (N-Z)A^{-1} + \\ + \delta \cdot A^{-1}$$

energia de legătură E_l măsurată în MeV a unui nucleu atomic cu numărul de masă A, cu Z protoni și N neutroni, se compune din cinci termeni. Valoarea lui δ depinde de tipul nucleului și anume : $\delta = 132$ în nucleele de tip p-p, $\delta = -132$ în nucleele de tip i-i, iar în cazul celor de tip p-i și i-p $\delta = 0$.

Formula dă valori foarte precise pentru energia de legătură în special în cazul nucleelor cu număr de masă nu prea mic și redă exact evoluția ei pe nucleon în funcție de numărul de masă.

În afară de aceasta, interpretarea fizică a celor cinci termeni permite formarea unei imagini mai ample asupra legăturii ce se stabilește între nucleonii ce alcătuiesc nucleul unui atom.

Forțe nucleare. Primul termen al formulei, a cărui valoare depășește cu mult valoarea celorlalți termeni, exprimă creșterea energiei datorită forțelor de legătură dintre nucleoni. Experiențe de difuzie cu raze protonice și neutronice duc la concluzia că nucleonii exercită între ei forțe de atracție foarte mari, cînd ajung la distanțe de circa 1 Fermi (1 Fermi $= 10^{-15}$m). Aceste forțe care stabilesc legătura între nucleoni, numite forțe de legătură se exercită atît între protoni, cît și între neutroni, precum și între protoni și neutroni. Cu creșterea distanței dintre nucleoni, aceste forțe scad foarte repede.

Forțele nucleare sînt cauza formării nucleului din nucleoni. Natura lor nu este încă complet lămurită. Ele sînt interpretate, ca și forțele de legătură chimice, drept rezultatul unui schimb mecanic cuantic, pentru care nu există echivalent în macro fizică.

În cazul legăturilor chimice covalente, acțiunea forțelor care se exercită între atomi poate fi descrisă ca rezultatul unui schimb de electroni între atomii care participă la legătură.

În mod analog, H. Yukawa a considerat forţele nucleare ca fiind nişte forţe de schimb între nucleoni. Deoarece legătura între nucleoni este deosebit de strînsă, trebuie ca particulele care se schimbă între nucleoni să aibă o masă de circa 300 de ori mai mare decît masa electronilor. Aceste particule sînt mezonii π sau pionii, ei reprezentînd particula de cîmp nuclear. Aceşti pioni pot fi eliberaţi de nucleoni şi schimbaţi între ei.

Creşterea energiei datorită forţelor de legătură este proporţională cu numărul de masă. Acest fapt este în concordanţă cu rezultatele obţinute prin experienţele de difuzie, conform cărora, forţele nucleare între protoni şi neutroni sînt la fel de puternice ca şi cele dintre protoni sau dintre neutroni.

În afară de aceasta, prin această proporţionalitate se exprimă şi faptul că forţele nucleare se exercită numai între nucleoni vecini.

Energia superficială. Termenul al doilea al formulei Bethe-Weizsäcker este negativ, deci el slăbeşte legătura dintre nucleoni. Exponentul 2/3 al numărului de masă, duce la interpretarea acestui termen ca avînd semnificaţia unei „energii superficiale", deoarece raza nucleului $r = r_0 A^{\frac{1}{3}}$ este proporţională cu rădăcina de ordinul 3 a numărului de nucleoni A, iar suprafaţa unei sfere este proporţională cu pătratul razei (r^2). Nucleonii superficiali (aflaţi la suprafaţa nucleului) nu au vecini în exterior (fig.2),

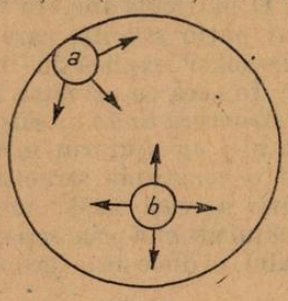


Fig. 2

astfel încît pentru aceşti nucleoni lipseşte o parte din energia de schimb, ei fiind mai slab legaţi. Forţele de interacţiune cu nucleoni vecini, laterali şi din exterior, dau o rezultantă îndreptată spre interior. Această „tensiune superficială" duce, ca în cazul unei picături de lichid formată din molecule, la o formă sferică pentru majoritatea nucleelor.

Energia superficială explică în acelaşi timp de ce energia medie pe nucleon creşte de la nucleele mai uşoare spre cele cu greutăţi medii : la nucleele mai mari, participarea nucleonilor superficiali devine mai mică.

Energia coulumbiană. Termenul al treilea din formulă, ca şi cel de al doilea, este negativ, contribuind de asemenea la micşorarea energiei de legătură. Între protonii cu sarcină pozitivă aflaţi în nucleu trebuie să existe, pe lîngă forţele de atracţie nucleare, şi forţe de respingere coulombiene. Termenul al treilea al formulei Bethe-Weizsäcker reprezintă tocmai aceste forţe care depind de raza nucleului $r = r_0 A^{\frac{1}{3}}$, deoarece energia coulombiană depinde de distanţa dintre particule. Deoarece distanţa la care se exercită aceste forţe electrostatice este mai mare decît aceea la care se exercită forţele nucleare, fiecare dintre cei Z protoni acţionează asupra celorlalţi $Z-1$ protoni, astfel încît această contribuţie negativă la energia de legătură creşte cu pătratul lui Z. Un surplus de neutroni micşorează

însă acest efect, deoarece prezența lor face să crească distanța medie dintre protoni. În cazul nucleelor cu Z mare, respingerea dintre protoni, datorită forțelor coulombiene, crește atît de mult încît nu pot exista nuclee stabile cu $Z > 83$.

Stabilitatea nucleelor cu $P \approx N$. Abstracție făcînd de influența forțelor de respingere electrostatice, nucleele cu P aproximativ egal cu N, sînt avantajate. Pentru acestea $(N - Z)^2$ este mic și prin aceasta și contribuția negativă la energia de legătură a termenului al patrulea din formulă devine neînsemnată.

Conform teoriei cuantice, particulele din nucleu, ca în orice sistem atomic, se pot afla numai în anumite stări energetice discrete, care, conform principiului excluziunii al lui Pauli, nu pot fi ocupate decît de un anumit număr de particule. Din această cauză, la formarea unui nucleu ocuparea diferitelor stări energetice cu același număr de protoni și neutroni este optimă din punct de vedere energetic.

Influența tipului de nucleu. Termenul al cincilea din formula Bethe Weizsäcker exprimă stabilitatea mai mare din punct de vedere energetic a nucleelor cu număr par de protoni, neutroni și nucleoni. Principiul excluziunii al lui Pauli arată că în cazul particulelor de același fel, nu pot exista în aceeași stare energetică decît cel mult două particule cu aceleași caracteristici, avînd spinul opus. O particulă impară va trebui să ocupe o stare energetică superioară, mai puțin stabilă, care va fi parțial ocupată.

Formula Bethe-Weizsäcker explică în linii mari, energia de legătură a nucleelor atomilor. În ceea ce privește structura fină a nucleelor aceasta, spre deosebire de structura fină a învelișului electronic al atomului, nu poate fi calulată exact nici cu ajutorul metodelor teoriei cuantice. O cauză a acestei situații o constituie structura compactă a nucleului din particule cu aproximativ aceeași masă. Această structură nu permite tratarea teoretică a nucleului atomic prin separarea lui într-un nucleon exterior și „restul" nucleului, ci duce de la început la probleme complicate de corpuri „multiple.

NOI REGULI PRIVIND NOMENCLATURA ÎN CHIMIA ANORGANICĂ

Prof. *MIRCEA MIRONESCU*, București

Conferința IUPAC (International Union Pure Applied Chemistry) ce a avut loc la Washington a aprobat noile norme privind nomenclatura în chimia anorganică. Aceste norme au fost recent publicate la Londra într-un volum de peste 150 pagini în Butterworth-Scientific Publication, astfel că începînd din acest an, noile norme devin documente oficiale cu caracter obligatoriu pentru orice chimist.

Selectăm pentru discuție cîteva reguli cu aplicativitate mai frecventă

1. Elemente chimice.

1—*11*. Tabela elementelor chimice folosește nomenclatura latină cu posibilități pentru fiecare țară de a adapta nume derivate de exemplu

Aurum = Aur ; Stanum = Staniu ; Niccolum = Nichel etc. Pentru derivaţi se pot folosi tio — în loc de Sulf, stib — în loc de antimoniu şi nitr — în loc de azot.

1—15. Nuclizii izotopici se indică cu numele şi simbolul elementului de ex : oxigen18 — ^{18}O, exceptînd izotopii hidrogenului care au nume şi simboluri proprii : $^{1}_{1}H$ = protiu, $^{2}_{1}H$ = deuteriu = D, $^{3}_{1}H$ = tritiu = T.

1—21. Sînt admise următoarele nume de grupe : halogeni = F, Cl, Br, I, At, Calcogeni = O, S, Se, Te, Po (şi halogenuri şi calcogenuri anionilor coresunzători). Metale alcaline = Li, Na, K, Rb, Cs, Fr. Metale alcalino-teroase = Ca, Sr, Ba. Metale ale pămînturilor rare Sc, Y şi Lantanoidele (dela lantan pînă la luteţiu inclusiv) şi, analog, Actinide, Uranoide şi Curide.

Comisia este de acord cu folosirea literelor A şi B pentru indicarea subgrupelor sistemului periodic, definind în subgrupa A : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr ; Ca, Sr, Ba, Ra şi metale tranziţionale d. (Sc Y, La, Ti, Zr,Hf, V, Nb, Ta ; Cr, Mo, W ; Mn, Te, Re, şi ca subgrupe B : subgrupele Cu, Ag, Au ; Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb ; As, Sb, Bi ; Se, Te,Po Br, I, At.

1—22 Numele de metaloid nu trebuie folosit. Elementele se împart în metale, semimetale şi elemente nemetale.

1—31. Numărul de masă, mumărul atomic, numărul de atomi şi sarcina ionică se indică ca în exemplele următoare :

$$\overset{32}{\underset{16}{S}}\ \overset{-2}{\underset{2}{}}\qquad \overset{12}{\underset{6}{C}}\ \overset{-}{\underset{2}{}}$$

1— 32 Compuşii marcaţi izotopic sînt indicaţi introducînd în nume simbolul izotopului între paranteze, de ex : $^{32}P\ Cl_3$, triclorura de fosfor a fosforului 32(^{32}P) ; $^{15}NH_3$, amoniacul azotului 15 (^{15}N).

1—4. Numele alotropilor trebuiesc sistematizate astfel : O = oxigen atomic = monooxigen ; O_2 = oxigen molecular = dioxigen ; O_3 = Ozon = trioxigen ; P_4 = fosfor alb = tetrafosfor.

2. Formule şi nume.

2—1. Formule

2—12. Formula empirică se formează prin juxtapunerea simbolurilor componenţilor astfel ca să poată rezulta compusul stoechiometric.

2—13. Cînd compusul este format din molecule discrete este necesar să se scrie o formulă care să corespundă masei moleculare astfel : $S_2\ Cl_2$ nu S Cl, $H_4\ P_2\ O_6$ nu H_2PO_3. În cazul cînd mărimea moleculei variază cu temperatura se poate indica prin formula cea mai simplă (NO_2 mai bine decît N_2O_4).

2—14. În formulele structurale trebuie să se indice secvenţa şi dispunerea spaţială a atomilor.

2—15. În formule constituentul electropozitiv se scrie primul de ex : K Cl, $CaSO_4$ citindu-se clorură de sodiu şi evitîndu-se numele adjectivat al cationului de ex : clorură sodică.

Dacă compusul conţine mai mulţi constituenţi electropozitivi sau electronegativi ei se scriu şi se nominează în ordinea alfabetică a simbolurilor lor K Mg Cl_3 = triclorura de potasiu şi magneziu ; Al Cl SO_4 = clorură sulfat de aluminiu.

2—161. Cînd compusul binar este între elemente nemetalice trebuie respectată ordinea acestei secvențe : Rn, Xe, Kr, B, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, I, Br, Cl, O, F.

Exemplu : NH_3, H_2S, Cl_2O, OF_2

2—162. Cînd sînt trei sau mai multe elemente într-o formulă, secvența trebuie să corespundă modului de legare a atomilor de ex : HOCN = acid cianic, HONC = acid fulminic.

Dacă sînt legați mai mult de doi atomi de un singur atom, acesta poate fi considerat ca atom central și se scrie primul, punînd apoi ceilalți atomi în ordine alfabetică de ex : P Br_2 Cl_2, Sb Cl_2 F, P Cl_3 O.

2—17. În compușii intermetalici se scriu metalele în ordine alfabetică afară de cazul cînd trebuie indicat un anume caracter ionic de ex : Na_3Bi_5.

2—18. Numărul de atomi identici în formulă se indică cu numărul arab scris în partea de dreapta jos a simbolului. Un număr de grupări identice se indică în același mod însă în paranteză. Moleculele de apă și alte molecule legate labil se indică cu un număr înaintea formulei, precedat de un punct. Ex : Ca Cl_2 ; $[Co(NH_3)_6]_2$. $(S\ O_4)_3$; $Na_2\ SO_4 \cdot 10H_2O$

2—2. Nume sistematice.

Foarte mulți compuși anorganici pot fi considerați ca fiind constituiți ca niște compuși binari, adică din unul sau mai mulți constituenți electronegativi. De aceea se nominează mai întîi constituentul electronegativ și dacă acesta este mono sau poliatomic primește terminația *ura* (*ide* în lb. engleză). Oxigenul poate genera numele de oxid, respectiv de oxigenură.

Elementele metalice sînt considerate drept electropozitive. În compușii constituiți din elemente nemetalice se consideră formal drept electropozitiv acela care apare primul în ordine (2—161). Cînd constituenții electropozitivi sînt mai mulți aceștia se așează în ordine alfabetică (6—31).

De ex : clorură de sodiu, nitrura de litiu, borură de aluminiu, sulfură de hidrogen, carbură de siliciu, dioxid de clor, difluorură de oxigen.

Și unele grupe eteroatomice au terminația în ură (6—33).

2—23. Grupele eteroatomice electronegative cu excepțiile prevăzute în 3—22 au terminația în at.

2—24. Cînd într-o grupă poliatomică anionică se distinge un atom caracteristic sau central cum este clorul în ionul ClO^-_3 sau iodul în ionul ICl^-_4, atomul central este pronunțat ultimul cu terminația at, ceilalți atomi fiind pronunțați în ordine alfabetică acceptînd terminația în o (7—312). Deci termenii sulfat, carbonat, fosfat etc, care în mod curent erau numele anionilor respectivi, trebuiesc considerați ca abrevieri tolerate a numelor sistematice întregi astfel SO_4 = tetraoxosulfat, CO_3 = trioxocarbonat, PO_4 = tetraoxofosfat. Iată și alte exemple de nume corecte ale unor săruri : $Na_2\ SO_3$ = trioxosulfat de disodiu (nu sulfit) ; $Na_2S_2O_3$ = trioxotiosulfat de disodiu (nu tiasulfat) ; $Na[SFO_3]$ = fluorotrioxosulfat de sodiu ; $K[PF_2O_2]$ = difluorodioxofosfat de kaliu.

2—25. Proporțiile stoechiometrice (adică numărul de fiecare atom sau grupă din formulă) se indică cu ajutorul prefixurilor grecești : mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa, nono, deca, undeca, dodeca, puse fără nici o linioară înaintea elementului la care se referă. Se poate eventual renunța la prefixul mono pentru a evita unele confuzii. Cînd trebuiesc indicate numerele de grupări de atomi și în mod special cînd aceste grupări încep cu un prefix numeric se poate folosi de asemenea : di, tri, tetra,

penta, etc. sau numeralul multiplicativ : bis, tris, tetracis, pentacis, etc și pentru mai mare claritate se va pune între paranteze mici, gruparea la care se referă prefixul multiplicativ.

Ex : N_2O (mono) oxid de diazot ; NO_2 dioxid de azot ; N_2S_5 = pentasulfură de diazot ; S_2Cl_2 = diclorură de disulf ; $Ca_5F(PO_4)_3$ = fluorurătrifosfat de pentacalciu ; $Al_4(P_2O_7)_3$ = trisdifosfat de tetraaluminiu

Se recomandă ca prefixul numeric să se scrie cu caractere cursive pentru a se indica că nu se ține seama de ordinea alfabetică: U_3O_8 *tri*-uraniuoctooxid.

2—252

Proporția de constituenți poate fi de asemenea indicată în mod indirect aplicîndu-se sistemul de notare Stock sau cel a lui Ewans-Basset. În sitemul Stock se indică numărul de oxidație a elementului cu un număr roman pus între paranteze după numărul elementului. Dacă notația Stock se referă la un simbol atomic numărul de oxidație se scrie cu caractere mici în dreapta sus a elementului. Ex : $FeCl_2$ — clorură de fer (II).

$FeCl_3$ — clorură de fer (III); MnO_2 — oxid de mangan (IV); $Pb^{II}_2Pb^{IV}O_4$ = oxid de plumb II plumb^{IV}; $K_4[Ni(CN)_4]$ = tetracianonicolat (O)de potasiu (nichelet); $K_4[Fe(CN)_6]$ = hexacianoferat (II) de potasiu.

În sistemul Ewans-Basset se desemnează sarcina ionului cu numere arabe scrise după ion în paranteze.

Ex : $K_4[Fe(CN)_6]$ hexacianoferat (4—) de potasiu; $K_3[Fe(CN)_6]$ hexacianoferat (3—) de potasiu; $(UO_2)_2SO_4$ sulfat de uranil (1 +); UO_2SO_4 sulfat de uranil (2+).

2—253. Vor fi abandonate numirile vechi cu terminațiile os, ic, cu excepția tolerată pentru elementele care au două stări de oxidare și pentru oxizii-acizi (anhidride) de ex : N_2O_5 = pentaoxid de diazot sau oxid de azot (V) dar nu anhidridă nitrică.

2—3 Hidruri.

Hidrurile în general sînt considerate drept compuși binari ai hidrogenului : Ca H_2 = dihidrura de calciu ; UH_3 = trihidrură de uraniu. Hidrurile volatile cu excepția derivaților halogenilor, ai oxigenului și ai azotului se pot numi prin adăugarea la rădăcina elementului a sufixului *an* eventual a prefixului numeric grec (2—25). Ex : PH_3 = fosfan, P_2H_4 = difosfan, AsH_3 = arsan.

Derivații halogenilor se numesc halogenuri. Pentru compușii : H_2O, NH_3, $NH_2—NH_2$, $NH_2—OH$, sînt admise și denumirile lor clasice: apa, amoniac, hidrazină, hidroxilamina.

3. Numele ionilor și radicalilor

3—11. Cationii monoatomici au același nume cu elementul corespunzător. Ex : Cu^+ = ion de Cupru (I) Cu^{2+} = ion de cupru (II).

3—12. În același mod se indică cationii : corespunzînd unor radicali (3—32) Ex. NO^+ = cationul nitrozil, NO^+_2 = cationul nitroil (în engleză nitryl).

3—13. Cationii complexi poliatomici (7) iau nomenclatura ionilor complexi. Ex : $Al(H_2O)^{3+}_6$ = cationul hexaaqualuminiu ; $CoCl(NH_3)^{2+}_5$ = ionul pentaaminoclorocobalt (III).

3—14. Numele ionilor rezultați prin adăugarea unui proton la hidruri se formează adăugînd la terminație sufixul oniu, la radicalul numelui elementului. Ex : H_4^+ = fosfoniu, H_3O^+ = oxoniu (nu hidroniu) H_2F^+ = fluoroniu etc.

În mod analog derivații de substituție ai acestor ioni de ex : PCl_4^+ = = tetraclorfosfoniu, Cl_2F^+ = diclorofluoroniu, $CH_3^+—OH_2$ = metiloxoniu.

3.15. Numele amoniu pentru ionul NH_4^+ este o excepție admisă și în mod analog pentru derivații săi, de ex : NF_4^+ = tetrafluoramoniu.

3—152. Numele derivaților rezultați prin adăugirea unui proton la bazele azotate ale căror nume se termină cu sufixul amino este în prezent schimbat, folosindu-se terminația *amoniu* ex: $HO—NH_3^+$ = hidroxilamoniu.

Pentru derivații rezultați din adăugirea unui proton (sau a mai multor) la baze azotate cu diverse sufixe amino se va folosi sufixul *iu* ex : $[NH_2NH_3]^+$ hidrozoniu (1+); $[NH_3NH_4]^{+2}$ hidrazoniu (2+); $[C_6H_5NH]^+$ = piridiniu.

3—16. Aceeași terminație *iu* se poate folosi și la bazele neazotate, de ex : $CH_3—COH—CH_3$ = acetoniu.

La adăugarea unui proton la anionii acizi se folosește terminația *acido.* Ex : $[CH_3—COOH_2]^+$ = acetacido, $[H_2NO_3]^+$ = nitracido. Pentru halogenurile hidrogenului se aplică (3—14), astfel H_2F^+ fluoroniu nu fluorură-acido.

3—2 Anioni

Numele anionilor monoatomici au sufixul *ură* (în engleza *ide*) adăugat la numele elementului. Ex : H^- = hidrură, F^- = fluorură, Cl^- = clorură, S^{-2} = sulfură, Te^{-2} = telurură, N^{3-} = nitrură, P^{3-} = fosfură, As^{3-} = arsenură, C^{4-} = carbură, Si^{4-} = siliciură, B^{3-} = borură.

Numele oxid pentru ionul O^{2-} este o excepție. Nu se vor folosi expresii ca : ionul clor și cu atît mai puțin ionul clorhidric, ci numai clorura Cl^{1-}.

3—22. Anioni poliatomici.

3—221. Unii anioni poliatomici ca o excepție la regula generală, (3—223) au de asemenea terminația *ură.* Acestea sînt : O_3^- = ozonură, S_2^{2-} = disulfură, S_n^{-2} = polisulfură, I_3^- = triiodură sau poliiodură, HF_2^- = = hidrogenodilfluorură, CN^- = cianură, N_3^- = azotură, NH_2^- = amoniură NH_2^- = imoniură, $NH—OH^-$ = hidroxilamoniură, $N_2H_3^-$ = hidrazinură, C_2^{2-} = acetilură.

Fac excepție denumirile : OH^- = hidroxid, O_2^{2-} = peroxid, HO_2^- = = hidroperoxid, O_2^- = superoxid. Ionul de OH^- nu trebuie citit hidroxil și de asemenea numele de oxidril trebuie să dispară.

Numele de amoniură, imoniură, hidroxilamoniură și hidrazinură constitue o inovație și trebuie să înlocuiască termenii, de amide, imide, hidroxilamide și hidrazide folosite în chimia organică.

Cînd anionii NH_2^-, NH^{2-}, ONH_2^- și $NHNH_2^-$ se găsesc în complecși se folosește terminația *ido* : amido, imido, hidroxilamido și hidrazido. Ex : $[Co(C_6H_5—CONH_2)\ (NH_3)_5]Cl_3$ = clorură de pentamino (benzamida cobalt (III).

$[Pt.\ (NH_2)\ (NH_3)_3]Cl$ = clorură de amidotriamino platin (II).

3—223. Pentru toți ceilalți anioni poliatomici cu excepții celor pentru care sînt admise nume curente cu terminația *it* citați la (3—224) trebuie

să se utilizeze numele de la elementul central cu terminația *at*, considerînd atomii legați la elementul central. Ex : $Sb(OH)_6^-$ = hexahidroxistibiat (V), $CuCl_3^-$ = triclorocuprat (II) PS_4^{3-} = tetratiofosfat.

Numele de uz curent a unor anioni oxigenați (oxoanioni) ai căror corespondenți acizi sînt discutați la (5—214) de ex : sulfat, carbonat clorat, pot fi interpretate drept abrevieri de la tetraoxosulfat SO_4^{2-}, trioxocarbonat CO_3^{2-} și trioxoclorat ClO_3^-.

Terminația *at* folosită la numele elementelor poate de asemenea indica un anion a cărui compoziție nu este riguros cunoscută. De exemplu dizolvînd hidroxidul de aluminiu într-o soluție alcalină, rezultă un aluminat oarecare.

3—224. În trecut pentru a se indica oxoanionii se foloseau diverse prefixe și sufixe. În prezent Comisia a decis să se mențină următoarele nume terminate cu sufixul *it*.

NO_2^- = nitrit, $N_2O_2^{2-}$ = hiponitrit, NOO_2^- peroxonitrit, AsO_4^{3-} = arsenit, SO_3^{2-} = sulfit, $S_2O_5^{2-}$ = disulfit, $S_2O_4^{2-}$ = ditionit, $S_2O_2^{2-}$ = tiosulfit, SeO_3^{2-} = selenit, ClO_2^- = clorit, ClO^- = hipoclorit, BrO^- = hipobromit, IO^- = hipoiodit.

Ionul HPO_3^- = fosfit trebuie în viitor numit = fosfonat, $H_2PO_2^-$ = = hipofosfit se va numi = fosfinat.

Esterii acidului ipotetic $P(OH)_3$ se vor numi fosfiți. Ex : $P(O\,C_2\,H_5)_3$ = fosfit de trietil, dar (O) P(H) (O C_2H_5) = fosfonat de dietil.

Toate celelalte nume cu terminație *it* trebuiesc eliminate. $Cu(CrO_2)_2$ nu trebuie numit cromit de cupru (II), ci dioxocromat (III) de cupru (II) sau tetraoxid de dicrom (III) și cupru (II).

Comisia apreciază că pe cît posibil să fie evitate folosirea prefixelor *hipo* și *per* cu excepția anionilor întîlniți la (3—224) și la acei anioni derivați din acizii citați la (5—214).

3—3. Radicali

3—31. Sînt considerați radicali grupele de atomi care însoțesc diversele funcții de compușii.

3—32. Unii radicali care conțin, oxigen, sulf sau seleniu au nume particulare cu terminația *il* care sînt tolerate adesea.

OH = hidroxil, CO = carbonil, NO = nitrozil, NO_2 — nitroil (în engleză nitryl), PO = fosfonil, SO = sulfinil (tionil), SO_2 = sulfonil (sulforil), S_2O_5 = disulfonil, SeO = sleninil, SeO_2 = selenonil, CrO_2 = cromil, UO_2 = uranil, ClO = corosil, ClO_2 = cloril, ClO_3 = percloril și la fel pentru ceilalți halogeni.

Numele de bismutil pentru BiO, vanadil pentru VO_2 etc. trebuiesc înlocuite cu oxobismut, dioxovanadiu, etc.

Acești radicali poliatomici sînt considerați ca părți electro-pozitive ale compusului de ex : $COCl_2$ = clorură de carbonil, PON = nitrură de fosfonil, $PSCl_3$ = triclorură de tiofosfonil, $SO_2(N_3)_2$ = diazotură de sulfonil.

3—33. În chimia anorganică metoda nomenclaturii substituite, atît de curentă în chimia organică, este rar folosită, totuși poate fi folosită pentru NH_2 Cl cloramina, NH Cl_2 dicloramina, NH_2 OH hidroxilamina. Numele de acizi clorosulfonic, aminosulfonic etc. trebuesc înlocuite cu acid clorosulforic HSO_3 Cl; acid aminosulforic $HSO_3 - NH_2$; imidodi-

sulforic (H $SO_3)_2$ NH, $(HSO_3)_3N$ acid nitrurosulforic, considerîndu-le ca abreviații ale acidului cloro (trioxo) sulforic etc.

4. Izo și eteropolianioni

4—1. Izopolianioni

4—11. —4—15. În cazul cînd este dificil de indicat structura se folosesc nume stoechiometrice după 2—24. Ex : Na_2 S_2O_7 = heptaoxodisulfat de dipotasiu, $K_2MO_6 = O_{18}$ = octodecaoxohexamolibdat de dipotasiu, $K_2H_2P_2O_6$ = dihidrogenohexaoxodifosfat de dipotasiu.

Numele poate fi simplificat, cînd elementul caracteristic are numărul de oxidare corespunzător propriei grupe din sistemul periodic, neindicîndu-se atomii de oxigen, dar notîndu-se totuși sarcina electrică a anionului sau numărul de atomi ai cationului. Ex : $Na_2S_2O_7$ = disulfat de disodiu, $S_2O_7^{-2}$ = disulfat (2) $Cr_4O_{10}^{-2}$= tetracromat (2). Li_6 Mo_7 O_{24} = heptamolibdat de hexalitiu.

Cînd numărul de oxidare a unui sau mai multor atomi nu este egal cu cel maxim al grupei, se folosește sistemul de notare Stock de ex : $K_2[HO_3S - SO_3H]$ = dihidrogenodisulfat (IV) de dipotasiu ; $[Mo_2^{V}Mo_4^{VI}O_{18}]^{2-}$ =ion de hexamolibdat (2V,4VI) (2). În cazuri mai complexe se aplică 4—15 și 4—16.

4—2. Eteropolianioni

4—21. Structuri de catene liniare sau ciclice.

4—211. Anioni dinucleari. Anionul al cărui nume precede în ordine alfabetică se considera ca fiind legat de un altul. Ex : $[O_3P-O-SO_3]^{-3}$ = ionul fosfato-sulfit (3—) ; $[Na_4O_3As-O-P(O_3)]$ = arsenatofosfatul de tetrasodiu.

4—212. Anioni ciclici. Se folosește sufixul „ciclo" începînd în ordine alfabetică, alegînd direcția de citire în aceeași ordine. Ex : $[AsO_2-O-PO_2O-SO_2-O-CrO_2-O]^{2-}$ ionul de cicloarsenatocromatofosfatosulfato (2—).

4—214. Anioni polinucleari cu un atom central.

În prezența unui atom central, anionii periferici vor fi citiți în ordine alfabetică și vor fi puși între paranteze. Ex : $[O_3Cr\ O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{OSO_3}{|}}{P}}O-AsO_3]^{4-}$ =

ion de(arsenato) (cromato) sulfato fosfato (4).

5. Acizi

5—1. Acizii ai căror anioni se termină în *ură* (3—21 și 3—221)vor fi considerați drept compuși binari ai hidrogenului : HI = iodură de hidrogen, HCN = cianura de hidrogen. Folosirea numelui cu terminația *hidric* de ex : acid iodhidric este permisă numai pentru soluțiile apoase ale acestor substanțe. Numele de hidrogen sulfurat pentru H_2S(în loc de sulfură de hidrogen sau acid sulfhidric) și hidrazoic pentru HN_3(în loc de azotura dehidrogen sau acid azothidric) trebuiesc evitate.

5—2. Acizi derivați din anioni poliatomici.

Obișnuința de a indica cu un adjectiv format din numele elementului cu terminația *ic* (sau în unele cazuri cu terminația *os* pentru un grad de oxidare inferior), eventual cu prefixul hipo sau per este tolerat să fie utilizate numai la acizii foarte comuni. Pentru toți acizii pentru care nu există nume consacrate, numele trebuie să se formeze citindu-se numărul de atomi de oxigen și numărul de oxidare a elementului caracteristic. Ex : H_2 Mn O_4 = acid tetroxomanganic(VI) ; H_3Mn O_4 = acid tetrooxomanganic(V) ; H_2XeO_6 = acid hexaoxoxenonic(VIII)

5—21. Sînt admise numiri cu terminația *os* pentru acizii ai căror anioni au terminația în *it* (3—224).

5—211. Prefixul *per* cu terminația *ic* poate fi folosit tolerat pentru acizii : $HClO_4$ = acid percloric, $HBrO_4$ = acid perbromic, acid periodic, H MnO_4 = acid permanganic, H TcO_4 = acid pertechnetic, H ReO_4 = acid perrenic.

Trebuie în orice caz ca acest prefix să nu se confunde cu „peroxo" care presupune existența ionului $-O-O^{2-}$.

5—213. Prefixul „orto" pentru a indica un înalt grad de hidratare se poate folosi doar la acizii : ortoboric H_3BO_3 ; ortofosforic H_3PO_4, ortosilicic H_4SiO_4, ortoperiodic H_5IO_6 și ortoteluric H_6TeO_6. De asemenea prefixul „meta" pentru a indica starea joasă de hidratare pentru acizii : metaboric $(HBO_2)_n$, $(H_2SiO_3)_n$ = metasilicic și metafosforic = $(HPO_3)_n$. Prefixul „piro" poate fi menținut doar pentru $H_4P_2O_7$ = acid pirofosforic (acid difosforic).

5—214. Este tolerată utilizarea numelor consacrate pentru următorii acizi :H_2CO_3 = carbonic, HOCN = cianic, HNCO = izocianic, HONC = = fulminic, HNO_3 = nitric, H_2NO_2 = nitrosilic, $(HO)_2P-O-P(o)$ $(OH)_2$ = difosforic, $(HO)_2-O-P-P(O)$ $(OH)_2$ = hipofosforic. H_2PHO_3 = fosfonic(nu fosforos), $H_2P_2O_5$ = difosfonic (nu difosforos), HPH_2O_2 = fosfinic(nu hipofosforos),H_3AsO_4 = arsenic, H_2SO_4 = sulfuric, $H_2S_2O_7$= = disulfuric, $H_2S_2O_3$=tiosulfuric, $H_2S_2O_6$ = ditionic, $H_2S_nO_6$ =politionic $H_2S_2O_2$ = sulfosilic, H_2SeO_4 = selenic, H_2CrO_4 = cromic, $H_2Cr_2O_7$ = dicromic, $HClO_3$ = cloric, H Br O_3 = bromic, HIO_3 = iodic, H_2MnO_4 = manganic,H_2ReO_4 = renic.

5—22. Peroxiacizi. Din numele curente ale acizilor se obține numele peroxiacidului prin adăugarea prefixului „peroxi". Ex :$H_2S_2O_8$ = acid peroxidisulfuric(nu persulfuric),H_3PO_5 = acid peroxo(mono) fosforic.

5—23—24. Tioacizi, cloracizi. Din numele curente ale unor acizi va rezulta tioacidul indicînd atomii de sulf care substituie oxigenul cu prefixul „tio"(monotio, ditio, etc). Ex : H_3PO_3S = acid monotiofosforic H_3As S_3 = acid tritioarsenic. Același procedeu pentru seleniu(prefixul selonio) și teluriu(prefixul teluro).

Pentru acizii complexi care conțin alți liganzi (Cl, Br,I, etc.,) decît oxigen și sulf, se aplică regula(7).

5—3. Derivații funcționali ai acizilor.

5—31. Halogenuri. Cînd are un nume admis(3—32) se va nomina ca pe o halogenură a radicalului. Ex :UO_2Cl_2 = diclorură de uranil. În celelalte cazuri se vor nomina drept halogenuri oxizi (6—41). Mo Cl_2O_2 = diclorură de dioxid de molibden sau ca pe un compus de coordinație : diclorodioxomolibden.

5—32 Anhidridele trebuiesc considerate și nominate drept oxizi. Ex :N_2O_5 = pentaoxid de azot și nu anhidridă nitrică(nitroasă).

5—33. Esterii trebuiesc nominați în mod asemănător cu sărurile. Ex :$(CH_3O)_2$ SO_2 = sulfat de dimetil.

5—34. Amidele trebuiesc nominate substituind cuvintele amida, diamidă etc. cu acela de acid. Ex :$(NH_2)_3P$ triamida fosforică, $(NH_3)_2SO_2$ = = diamida sulforică. În cazul cînd nu toți hidroxilii au fost substituiți se poate folosi fie prefixul amido, fie sufixul amidic. Ex :NH_2 SO_3H = acid amidosulforic sau sulfamidic (nu sulfamic).

5—35. Sufixul nitril nu trebuie utilizat în chimia anorganică $(PNCl_2)_3$ se numește = dicloruronitruro de fosfor trimer (nu clorură de fosfonitril), K[Os NO_3] = Nitrurotrioxoosmat de potasiu(nu nitriloosmat de potasiu).

6. Săruri și compusi salini.

6.1. Săruri binare. Se citește numele anionului urmat de cel al cationului. Ex. Na Cl = clorura de natriu.

6.2. Săruri acide. Numele se formează citind numărul atomilor de hidrogen cu prefixul numelui anionului. Ex. Na HCO_3 = Hidrogenocarbonat de natriu(nu bicarbonat) KH_2PO_4 = dihidrogenofosfat de potasiu, $Ca(HS)_2$ bishidrogenosulfura de calciu.

6—3. Săruri cu mai multe specii de cationi sau anioni (zise săruri duble sau triple".

6—31. Cu mai mulți cationi. După citirea anionului urmează eventual cuvîntul dublă, triplă, etc citindu-se cationii în ordine alfabetică. Ex: Mg K F_3 = fluorură(dublă) de magneziu și potasiu.

6—32. Cu mai mulți anioni. Se procedează asemănător citind mai întîi anionii în ordine alfabetică urmați eventual de cuvintele dublă, triplă și apoi cationii. Ex :$Na_6ClF(SO_4)_2$ clorurofluorurobis(sulfato) triplu de hexasodiu.

Se folosește termenul bis(sulfat) cînd disulfatul conține ionul $S_2O_7^{2-}$.

6—4. Oxidosăruri și hidroxilosăruri(așa numitele săruri bazice incorect).

6—41; *6—42.* Compușii în care în afara anionului acid se găsesc și anioni OH^{1-} sau O^{2-}, nu fac excepție la regula *6—3.* Ex : Mg Cl(OH) clorură hidroxid de magneziu, Bi ClO = Cloruroxidul de bismut, $Cu_2Cl(OH)$ = clorurotrihidroxidul de cupru (I), $VO(SO_4)$ oxidosulfatul de vanadiu(IV).

6—5. Oxizii și hidroxizii dubli.

Numele de oxid „mixt" va fi evitat, după cum tot greșit este să se considere acești oxizi dubli ca săruri, mai ales atunci cînd nu este nici un anion în formulă. Ex :Na NbO_3 = trioxid(dublu) de natriu și niobiu (nu niobat de sodiu), $CaCrO_3$ = trioxid(dublu)de calciu și crom(nu cromat III de sodiu și cu atît mai puțin cromit de sodiu), Ca Ti O_3 = trioxid de calciu și titan(nu titanat de calciu), Al Li $Mn_2(OH)_4O_4$ = tetrahidroxidotetra-oxid de aluminiu, litiu și de mangan IV.

Aceasta nu înseamnă că numele de :titanați, aluminați etc nu pot fi folosite cînd acești anioni există în soluție apoasă sau în stare solidă.

6—52. Tipuri structurale. Indicarea tipului structural poate fi adaugată cu litere scrise cursiv între paranteze după nume. Cînd tipul

structural coincide cu termenul minerologic se folosesc adesea împreună Ex :$MgTiO_3$ = trioxidul de mangan și titan(tipul ilmenitei), Fe Ti O_3 = trioxidul de fier și titan (ilmenita).

SINTEZA HIDRAZINEI SUB ACȚIUNEA RADIAȚIILOR IONIZANTE

Prof. *HEROIU ION*, Liceul Rucăr

Radiațiile ionizante oferă o nouă formă de energie pentru tehnologia chimică. Pînă în prezent însă, chiar beneficiile constatate în diferite procese chimice sînt insuficient exploatate în sectorul industrial. Desigur că dezvoltarea unei tehnologii, avînd ca bază folosirea radiațiilor ionizante este mai scumpă și cere studii speciale. Totuși, avantajele și posibilitățile acestei noi forme de energie nu trebuiesc neglijate. Avantajul radiațiilor ionizante constă în faptul că produșii de reacție nu sînt contaminați cu inițiatorii chimici.

În cazul aplicării radiațiilor ionizante în procese de interes și perspectivă industrială, chimiștii în general sînt confruntați cu două probleme, și anume : ce proces poate avea loc sub influența radiațiilor și ce compus poate fi preparat pe această cale, cu o eficacitate economică cel puțin egală cu a metodelor chimice clasice. Dintre procesele care satisfac în mare parte aceste două cerințe citām :transformarea benzenului în fenol, prepararea hidrazinei din amoniac, variația proprietăților unor polimeri, etc.

Hidrazina este un produs cu numeroase întrebuințări :combustibil pentru rachete; agent anticorosiv eficace, deoarece fixează urmele de oxigen din apa de alimentare a cazanelor; agent de gonflare pentru a obține mase poroase; agent de vulcanizare a cauciucului; antioxidant; agent reducător, etc. Procesele care au nevoie de o soluție de hidrazină o au din procedeele curente de obținere a hidrazinei, însă sînt și foarte multe procese care cer o hidrazină anhidră obținută cu randament bun prin procedeul radiolitic.

Procedeul radiolitic de sinteză a hidrazinei din amoniac a fost studiat încă din 1930 de către cercetătorii G.R. Gedye și T.E. Allibor, mai recent cercetări în acest domeniu au efectuat și I.Y. Miasnicov, S.*V*. Pșejețki, Y. Toi, D.B. Peterson, M. Burton, F.S. Dainton, D.A. Landman, C.M. Noble, E.R. Wihte și alții.

1. Surse de radiații.

Radiațiile folosite în scopul sintezei hidrazinei trebuie să fie capabile de a străbate probele respective și de a lăsa maxiumum de energie în ele.

Energia radiației nu trebuie să fie însă prea mare pentru a nu cauza reacții nucleare. De asemenea sursele care emit radiațiile necesare sintezei hidrazinei trebuie să fie capabile să emită numai radiații monocromatice, de energie joasă și de intensitate mare.

Astfel s-a iradiat amoniac, în scopul obținerii hidrazinei, la surse de electroni rapizi(vezi R.F. C. seria B. nr. 12/1968,8/1972) cu energie de

aproximativ 200 Kev(1 e=1,602 $\times 10^{-12}$ erg ; 1 KeV = 10^3 eV) ; la surse de particule alfa ; la surse de radiații gama ale izotopului ^{60}Co, radiații foarte penetrante cu energia pînă la 1,3 MeV, și la reactorii nucleari (vezi R.F.C. seria B nr. 1/1967 și 6/1970) care dau radiațiile fragmentelor de fisiune.

2. Mecanismul sintezei hidrazinei

Cercetătorii care au studiat sinteza hidrazinei din amoniac sub influența radiațiilor ionizante, au propus un mecanism radicalic care principial ar avea loc după cum urmează : moleculele de amoniac prin iradiere cu una din radiațiile prezentate mai sus, trec într-o stare excitată care permite procesul de formare a următorilor radicali :

$$NH_3 \rightsquigarrow \begin{cases} N\cdot H_2 + H \\ N\cdot H + H_2 \end{cases}$$

Radicalii astfel formați pot reacționa între ei conducînd la :

$$N\cdot H_2 + N\cdot H_2 \rightarrow N_2\ H_4$$

$$N\cdot H + NH_3 \rightarrow N_2\ H_4 \text{ și}$$

$$H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$$

În fază lichidă procesul de formare a radicalilor este mai puțin eficace, deoarece efectul de celulă mărește probabilitatea descompunerii hidrazinei, reformîndu-se astfel moleculele de amoniac :

$$N_2H_4 + H\cdot \rightarrow N_2H_3 + H_2$$

$$2N_2H_3 \rightarrow N_2 + 2NH_3$$

$$N_2H_4 + H\cdot \rightarrow NH_3 + N\cdot H_2$$

Totodată moleculele de amoniac în fază lichidă pot fi asociate datorită momentului lor de dipol și astfel disocierea cere o energie mai mare în acest caz.

3. Randamentul în hidrazină

În chimia radiațiilor se definește un randament radiolitic. Randamentul radiolitic în hidrazină este dat de raportul dintre numărul de molecule de hidrazină formate pe 100 eV de energie absorbită. În cazul iradierii amoniacului cu electroni rapizi și cu particule alfa, randamentul este cuprins între 1,2 și 2,5 molecule pe 100eV absorbiți, rezultate deplin concordante de cele obținute la iradierea cu fragmente de fisiune. În cazul iradierilor cu radiații gama, valorile sînt mult mai mici și cuprinse între 0,5 — 0,9 molecule pe 100 eV absorbiți. Dacă amoniacul este absorbit pe diferiți zeoliți sintetici randamentul în hidrazină este mult mai mare, dar procedeul acesta este puțin interesant pe motiv că el se realizează numai în condițiile unei absorbții foarte slabe în amoniac.

Faptul că o coborîre a temperaturii de lucru nu duce la mărirea randamentului în hidrazină pare destul de curios, dar se pare că mărirea densității mediului nu permite o existență mai îndelungată a radicalilor $N{\cdot}H_2$.

Plecînd de la această constatare, care indică o creștere a randamentului în hidrazină cu creșterea temperaturii, diferiți cercetători au studiat și influența presiunii asupra randamentului în hidrazină și au constatat o influență extrem de mică comparativ cu influența temperaturii.

În procesul de sinteză a hidrazinei din amoniac randamentul în hidrazină este destul de bun și avînd în vedere că pe această cale se obține o hidrazină anhidră, așa cum se folosește în propulsorii de rachete — este limpede că procesul merită aplicarea lui în industrie.

Bibliografie

1. *S. Ionescu*, Reacții chimice induse de radiațiile ionizante, Ed. acad, R.P.R. 1963;
2. *C. Mănțescu, O. Constantinescu* : Chimia radiațiilor. Ed. Științifică Buc. 1969;
3. *I. Y. Missnikov, S. V. Pșejețiki* : Izv, A.N.S.S.S.R, Ser Him., 1958; p. 128;
4. *M. Burton*, Radiations. Res, 17,1962, p. 339;
5. *F.S. Dainton*, Trans. Faraday Soc., 60, 1964, p. 498;
6. *E.R. White*, Inter. J. Appl. Radiation, Isotopes", 16,1965, pag 419.

DISCUȚIA ȘI GENERALIZAREA SOLUȚIILOR PROBLEMELOR DE FIZICĂ — MIJLOC MODERN DE SPORIRE A EFICIENȚEI ÎN ÎNVĂȚAREA FIZICII

Prof. *SFICHI ROMULUS*, Suceava.

Condiția esențială pentru asigurarea eficienței învățării fizicii în liceu, ca de altfel pe toate treptele de învățămînt, constă în utilizarea unor metode adecvate unui conținut modern al acestei discipline. Din acest punct de vedere se pune un accent deosebit pe activitatea proprie a elevului. Exersarea și dezvoltarea gîndirii elevilor prin activitatea proprie în procesul învățării fizicii, se asigură și prin rezolvări de probleme. Practica dovedește însă că atunci cînd profesorul în munca de îndrumare a elevilor privind rezolvarea problemelor de fizică, se mulțumește doar cu explicarea procedeelor și metodelor de rezolvare, nu va reuși să activeze gîndirea creatoare a elevilor, aceștia nefiind direcționați pe linia căutării unor soluții originale care să le ofere satisfacții.

Este adevărat că tendința spre conformism în gîndirea elevilor în legătură cu rezolvarea problemelor de fizică este alimentată uneori și de fapul că multe probleme și exerciții au o structură algoritmică, iar rezolvarea lor constituie mai mult un exercițiu de matematică.

Aceasta însă nu înseamnă că rezolvarea unei probleme de fizică este complet epuizată odată cu determinarea răspunsului cantitativ sau calitativ cerut prin enunț. În majoritatea cazurilor rezultatul soluționării unei probleme constituie și trebuie să constituie baza de plecare pentru enunțul altor probleme, fapt ce se obține prin discuția și generalizarea soluțiilor, prin comentarea sensului fizic al rezultatului obținut. Concen-

trînd și dicutînd soluția și rezultatul soluționării problemelor de fizică, vom insufla elevilor dorința de aprofundare a fenomenelor, tendința spre investigație științifică, spre cercetare, ceea ce imprimă acestui stil de muncă caracterul problematizant.

Din discuția soluției unei probleme de fizică nu trebuie să lipsească legătura cu practica, legătură care de fapt dă vitalitate problemei rezolvate, insuflînd curaj elevilor în abordarea creatoare a rezolvării practice a unui dispozitiv, aparat, etc. care să funcționeze pe principiul rezultat din problema rezolvată. Punerea în legătură a rezultatelor soluționării problemelor de fizică cu practica, dezvoltă la elevi spiritul experimental spiritul inventiv și invoator și în general interesul pentru studiile științifice și tehnice, apropiind școala de producție — deziderat de cea mai mare actualitate pentru învățămîntul din țara noastră. Pentru aceasta însă profesorul de fizică trebuie să fie prezent tot timpul în actualitatea proceselor tehnice ale industriei moderne, spre a putea realiza cît mai corect conexiunea între lecțiile predate și realitatea contemporană. De asemenea este necesar ca problemele ce se propun spre rezolvare elevilor, să fie atent selecționate deoarece rezolvarea unor probleme sterile, golesc de conținut învățămîntul fizicii făcînd să scadă interesul elevilor pentru această disciplină.

Vom exemplifica cele mai sus expuse printr-un caz concret, deschizînd o discuție asupra articolului tov. prof. MandaD-tru (R.E.C. seria B nr. 10/1971, dp. 369 — 70) care expunînd teorema transferului maxim de putere de la sursă la consumator într-un circuit electric de curent continuu încheie articolul afirmînd: *„Deci o sursă electrică furnizează puterea maximă receptorului care are rezistența egală cu rezistența interioară a sursei, cu un* $\eta_{max} = 1/2$. *Aceasta înseamnă că în majoritatea instalațiilor utilizate* $\eta < 1/2$".

Este ușor de observat că afirmația din ultima parte a primei fraze ca și afirmația din fraza a doua nu corespund adevărului, deoarece în primul rînd în cazul transferului maxim de putere randamentul circuitului nu este maxim, iar în al doilea rînd în majoritatea instalațiilor, chiar de curent continuu, randamentul este mai mare ca 50% și nu mai mic.

Într-adevăr așa cum se cunoaște, o sarcină (fig. 1) care îndeplinește condiția $R_i = R_s$, se zice că este adaptată la sursă. Situația în care $R_i = R_s$ se numește *adaptare*.

Adaptarea sarcinii la sursă este însă dezavantajoasă deoarece $\eta = 1/2$, înseamnă o pierdere de putere în R_i, egală cu jumătate din puterea furnizată de sursă ($\Delta P = P/2$), iar căderea de tensiune pe sursă este jumătate din t.e.m. a sursei ($\Delta U = E/2$).

Din această cauză, adaptarea se utilizează numai acolo unde problema căderilor de tensiune și a randamentului are o importanță secundară cum ar fi, de exemplu, în cazul transmiterii de puteri mici, în telecomunicații sau în alte domenii.

Într-adevăr este posibil ca $\eta < 1/2$, dar în cazul în care $R_s < R_i$ $\left(\eta = \dfrac{R_s}{R_s + R_i}\right)$, însă aceasta înseamnă funcționarea circuitului într-un regim apropiat de scurtcircuit, care nu poate avea loc în general decît în mod accidental.

Dacă facem legătura cu practica liniilor electrice de transport a energiei electrice din sistemele electroenergetice (sisteme de alimentare

cu energia electrică a consumatorilor), randamentul $\eta = 1/2$ este cu totul inadmis. În aceste instalații randamentul este cu mult mai mare ca 1/2.

Să presupunem o astfel de instalație a cărei schemă echivalentă (fig. 2) este aceeași cu cea din fig. 1.

De data aceasta rezistența electrică R_c a conductoarelor de legătură nu mai poate fi neglijată.

Randamentul circuitului este:

$$\eta = \frac{R_s}{R_s + R_i + R_c} = \frac{1}{1 + \frac{R_i + R_c}{R_s}} \tag{1}$$

Pentru ca randamentul să aibă o valoare cît mai mare (mai apropiată de unitate), este necesar ca $R_s \gg R_i + R_c$. În acest fel se obține un rezul-

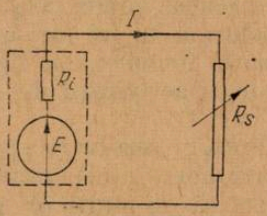


Fig. 1

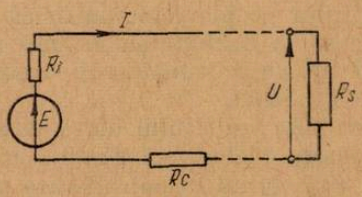


Fig. 2

tat foarte important în practică: Tensiunea la bornele consumatorului $U = RI = E - I(R_i + R_c)$, va avea o valoare apropiată de t.e.m. a sursei E, deoarece căderea de tensiune $\Delta U = I(R_i + R_c)$ va fi mică. Practic tensiunea la bornele consumatorului va fi constantă (independentă de curentul I din circuit). Acest lucru este necesar în alimentarea cu tensiune constantă, utilizată în toate sistemele energetice.

Totuși pe măsură ce rezistența electrică a consumatorului R_s crește în raport cu $R_i + R_c$, puterea furnizată de sursă:

$$P = EI = \frac{E^2}{R_i + R_c + R_s} \tag{2}$$

scade asimptotic spre zero (fig. 3).

Cum se rezolvă această problemă și ce implicații practice are ea?

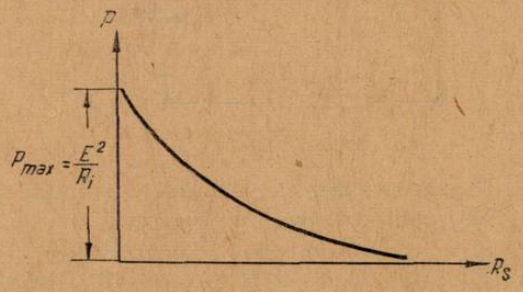


Fig. 3

Se observă din (2) că puterea furnizată de sursă, P, variază direct proporțional cu pătratul t.e.m. $E = U + \Delta U$.

Cum însă consumatorii de energie electrică se caracterizează printr-o putere electrică maximă absorbită simultan P_s, dată, apare o nouă pro-

blemă : studiul variației randamentului în funcție de tensiunea de la bornele circuitului de alimentare U (fig. 2). Rezolvarea noii probleme conduce la concuzia că randamentul circuitului crește odată cu creșterea tensiunii U la bornele circuitului, pentru o putere P_s dată, a consumatorului. Apare astfel justificat transportul energiei electrice la înaltă tensiune în curent alternativ sau la tensiune supraînaltă în curent continuu.

Iată deci că discuția problemei transferului maxim de putere de la sursă la consumator, comentarea rezultatului obținut și realizarea legăturii cu practica, împiedică elevul de a trage concuzii pripite ce nu concordă cu realitatea.

Comentarea și discuția soluțiilor problemelor de fizică se înscrie și în ansamblul procedeelor, mijloacelor și metodelor de educație materialist — științific a elevilor, acestora oferinduli-se un cîmp larg de aplicare a dialecticii ca metodă de cercetare. Ca una din căile de aplicare concretă a metodei active de însușire a fizicii, discuția, prelucrarea și generalizarea soluțiilor problemelor de fizică transformă elevul într-un partener al profesorului în dezbaterea naturii și esenței fenomenelor fizice, profesorul avînd rol de îndrumător și organizator al activității de cunoaștere desfășurate de elevi.

În privința limbajului matematic utilizat în rezolvarea problemelor de fizică, acesta trebuie să rămînă un instrument indispensabil, dar nu un scop în sine, luînd în considerare și faptul că de multe ori problemele de fizică și mai ales discuția soluțiilor lor pot constitui puncte de plecare pentru aprofundarea unor probleme de matematică.

În rezolvarea problemelor de fizică un accent deosebit trebuie pus pe semnificația fizică și interpretarea rezultatelor obținute prin limbajul matematic utilizat, pentru că orice rezultat matematic trebuie tradus într-un limbaj fizic, în caz contrar problema de fizică nu-și atinge scopul. Din acest punct de vedere elevii întîmpină dificultăți mai ales în interpretarea acelor rezultate matematice care au un sens fizic mai puțin evident și asupra cărora profesorul trebuie să-și îndrepte atenția pentru a evita confuziile și denaturările adevărului științific.

Vom da un exemplu în acest sens legat tot de problema anterioară. Să presupunem că se dă un receptor electric de putere constantă P, cons-

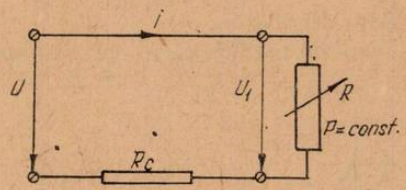


Fig. 4

tituit dintr-un rezistor cu rezistență electrică variabilă, alimentat la tensiune continuă (fig. 4), conductoarele de legătură avînd rezistența totală R_c și ne propunem a determina curentul i din circuit.

Notînd cu U tensiunea la bornele circuitului, care nu este dată prin enunțul problemei (problema este deci cu date incomplete), conform celei de a doua legi a lui Kirchhoff, avem :

$$U = R_c i + \frac{P}{i} = \triangle U + U_1 \qquad (3)$$

în care ΔU este căderea de tensiune pe conductoarele circuitului, iar U_1 — — tensiunea la bornele receptorului (fig. 4). Din (3), rezultă :

$$i_{1,2} = \frac{1}{2R_c}\left(U \pm \sqrt{U^2 - 4PR_c}\right) \tag{4}$$

Cum vom interpreta cu elevii acest rezultat?

Se observă că pentru a fi posibil un transfer de putere, respectiv energie, de la sursă (rețea) la receptor este necesar ca $i_{1,2} > 0$, ceea ce înseamnă că discriminantul ecuației (3) $\triangle \geqslant 0$, sau :

$$\triangle = \sqrt{U^2 - 4PR_c} \geqslant 0$$

Prin urmare deși tensiunea nu se cunoaște prin datele din enunțul problemei, tragem concuzia că tensiunea minimă pentru care e posibil un transfer de energie de la sursă la receptor, astfel încît în receptor să se dezvolte puterea P, trebuie să rezulte din condiția $\triangle = 0$, adică $U_{min} = 2\sqrt{PR_c}$, pentru care $i_1 = i_2 = \frac{U_{min}}{2R_c} = \sqrt{\frac{P}{R_c}}$, ceea ce înseamnă de fapt adaptarea sarcinii (receptorului) la linia de alimentare.

Într-adevăr este ușor de verificat că în acest caz rezistența electrică a receptorului pentru care se obține puterea P, este :

$$R = \frac{P}{i^2} = \frac{P}{\left(\sqrt{\frac{P}{R_c}}\right)^2} = R_c \tag{6}$$

De ce totuși în cazul în care $\triangle < 0$, adică $U < 2\sqrt{PR_c}$, soluția ecuației (3) nu are sens fizic, pentru că oricît de mică ar fi tensiunea aplicată, prin circuit trebuie totuși să se închidă un curent electric? Într-adevăr și în cazul în care $U < U_{min} = 2\sqrt{PR_c}$ sau $U = n\Delta U_{min} = 2n\sqrt{PR_c}$ $(n < 1)$, prin circuit circulă un curent i, dat de legea lui Ohm :

$$i = \frac{2n\sqrt{PR_c}}{R_c + R}, \tag{7}$$

însă acest curent nu mai poate dezvolta în receptor puterea cerută P, chiar dacă R este foarte mare, știind că pentru $R \to \infty$, puterea furnizată de sursă (rețea) $P_r \to 0$ (fig. 3) și prin urmare puterea transferată receptorului $P \to 0$; din această cauză în cazul $U < U_{min} = 2\sqrt{PR_c}$, curenții i_1 și i_2, dați de (4), sînt imaginari și nu au sens fizic. În ipoteza însă, că tensiunea de alimentare $U > 2\sqrt{PR_c}$ sau $U = n\,U_{min} = 2n\sqrt{PR_c}$ $(n > 1)$, cum se explică obținerea matematică a doi curenți, dați de (8) și (9)?

$$i_1 = \sqrt{\frac{P}{R_c}}\left(n + \sqrt{n^2 - 1}\right) \tag{8}$$

$$i_2 = \sqrt{\frac{P}{R_c}}\left(n - \sqrt{n^2 - 1}\right) \tag{9}$$

Plecînd de la enunțul problemei ce consemna $P = \text{const}$, rezultatele (8) și (9) trebuiesc considerate ca două regimuri distincte ce pot avea loc în circuit, pentru obținerea aceleiași puteri P, la consumator.

Regimul dat de i_2 se apropie de mersul în gol al circuitului, în timp ce regimul dat de i_1 se apropie de mersul în scurtcircuit. Este evident că din punct de vedere practic regimul dat de i_2 este preferabil, întrucît conduce la un randament mai bun.

Discuţia şi interpretarea soluţiilor problemelor de fizică de către elevi poate şi trebuie să conducă la mici creaţii originale, la descoperirea unor proprietăţi interesante, cu care elevii se pot manifesta în cercurile de fizică, în revista şcolii, RFC — B şi alte publicaţii pentru tineret.

De exemplu, studiind atent problema de mai înainte, elevii îşi pot da seama că pentru $P = \text{const.} = R\,i^2$, corespunzător celor două regimuri posibile de funcţionare a circuitului, vom avea:

$$P = R_1\, i_1^2 = R_2 \cdot i_2^2,$$

în care R_1 şi R_2 sînt valorile rezistenţei electrice a receptorului, corespunzătoare curenţilor i_1 şi i_2, pentru a se obţine P. Deoarece $R_c = \text{const}$, făcîndu-se produsul $R_1 R_2$ de exemplu, se obţine o interesantă proprietate:

$$R_1 R_2 = \frac{P^2}{i_1^2\, i_2^2} = R_c^2; \quad R_c = \sqrt{R_1 R_2} \tag{10}$$

în care i_1 şi i_2 sînt daţi de (8) şi (9).

În discuţia şi generalizarea soluţiilor problemelor de fizică trebuie realizată şi conexiunea inversă cu matematica. Dacă utilizarea limbajului matematic în învăţarea fizicii, constituie un mijloc de exprimare cantitativă, simbolică şi sintetică, prin el dobîndindu-se precizie, supleţă de manipulare şi forţă de sintetizare, apoi tot atît de adevărat este şi faptul că orice operaţie matematică poate fi modelată şi deci rezolvată cu ajutorul unor sisteme fizice analogice, dotate cu echipamentul necesar de măsurare şi control. Această analogie stă tocmai la baza construcţiei calculatoarelor analogice universale sau speciale.

Dăm ca exemplu un dispozitiv cunoscut — potenţiometrul (fig. 5) alimentat în curent continuu, căruia dacă i se aplică la intrare o tensiune de mărime constantă U_i, se obţine la ieşire o tensiune $U_e = R_{BC} \cdot \frac{U_i}{R_{AB}} = k.U_i$

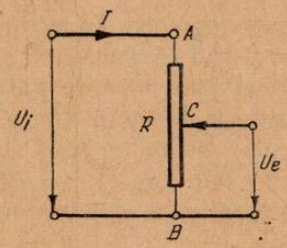


Fig. 5

($0 \leqslant k \leqslant 1$), modelîndu-se astfel analogic înmulţirea unui număr (U_i) cu o constantă subunitară k.

În sfîrşit, discuţia şi comentarea soluţiilor problemelor de fizică şi în general investigaţia matematică în problemele de fizică, poate conduce la descoperirea teoretică a unor principii, legi, efecte, proprietăţi fizice, care experimental se confirmă mai tîrziu. Istoria fizicii confirmă că fizica teoretică ce utilizează aparatul matematic a luat-o de multe ori înaintea fizicii experimentale.

Exemplificăm acest lucru în legătură cu descoperirea teoretică (deocamdată) în sistemul lumii fizice a *tahionului*, particulă cu masă aparentă de repaus, cu viteza mai mare decît viteza luminii în vid și căreia i se atribuie responsabilitatea gravitației. Cum s-a ajuns la tahion? Se cunoaște că una din relațiile de bază ale teoriei relativității este:

$$W = \frac{m_0 \cdot c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \qquad (11)$$

în care W este energia totală a unei particule materiale; v — viteza ei; m_0 — masa de repaus a particulei, iar c — viteza luminii în vid. Este ușor de observat că dacă $v \to c$, energia particulei tinde către infinit. Așadar, ca să mărim viteza particulei (de exemplu electron) pînă la viteza luminii în vid, trebuie să-i comunicăm o energie infinită. Deci depășirea vitezei luminii în vid este practic imposibilă. Matematic totuși putem presupune o particulă cu $v > c$. Rezultă că $W < 0$, adică energia particulei este o mărime imaginară.

Se poate totuși ieși din impas, dacă mergînd mai departe, se presupune că particula ipotetică cu $v \geqslant c$, are o masă de repaus aparentă. În acest caz, energia W devine reală și deci cum se spune particula este „*în principiu observabilă*". Aceste particule sînt tahionii, descoperiți teoretic. Deocamdată experiențele n-au dovedit existența tahionilor dincolo de ipoteză, însă teoria relativității permite prezicerea destul de amănunțită a proprietăților lor. Deja în lumea fizicienilor s-a trecut la căutarea tahionilor, nădăjduindu-se să se descopere radiația Cerenkov, la trecerea tahionilor prin vid. Viitorul urmează a confirma dacă ipoteza tahionilor este compatibilă cu principiile teoriei relativității, cu prezicerile noii lumi a particulelor, sau această ipoteză este numai „*o consecință matematică*" a unei frumoase teorii.

Discuția și comentarea soluțiilor problemelor de fizică se înscrie astfel în prevederile *principiului continuității cunoașterii* și care în principal constă în aceea că formulările matematice ale rezultatelor experimentului fizic, conțin o descriere cu mult mai largă a cercului de fenomene fizice și prezic rezultatele viitoarelor experiențe.

Adoptînd modelul muncii de cercetare — proiectare în rezolvarea problemelor de fizică, elevul devine din clasicul receptor al informațiilor emise de profesor, un cercetător activ al fenomenlor fizice. În acest fel poate crește în mod considerabil rolul metodelor de problematizare și de programare în predarea obiectului fizicii. Realizîndu-se o conexiune cît mai strînsă a problemelor de fizică cu activitatea elevilor în atelierul școlii sau cu practica în producție, se poate asigura un conținut variat al acestor probleme și implicit o interconectare mai precisă a fizicii cu celelalte discipline de studiu.

Hotărît că o importanță deosebită o au problemele calitative (probleme — întrebări) de fizică precum și discuția unor probleme de fizică distractivă, prin acestea contribuindu-se la educația gîndirii intuitive a elevilor, la lărgirea orizontului cunoașterii, fără a ne pierde mult în calcule.

Ne permitem cu acest prilej a sugera ideea că o conexiune a activității profesorilor de fizică, chimie și matematică din școlile generale și licee, cu activitatea de producție și de cercetare — proiectare s-ar solda cu bune rezultate de ambele părți.

Din acest punct de vedere realizarea unei colaborări între Comisiile de ingineri și tehnicieni județene și Filialele Societății de Științe Fizice și chimice ca și Filialele societății de științe matematice județene pe baza unui plan de muncă comun, ar realiza mai eficient problema apropierii învățămîntului teoretic de practică cu avantaje de ambele părți. Există multiple probleme științifice în producție care ar putea fi rezolvate și cu colaborarea cadrelor didactice din învățămîntul mediu și în același timp cadrele didactice din învățămîntul mediu ar fi permanent prezente în actualitatea proceselor tehnice ale industriei moderne.

Încheiem acest articol du concluzia că pentru activizarea gîndirii creatoare a elevilor în procesul de învățare a fizicii, pentru creșterea eficienței practice în însușirea acestei discipline de către levi, un rol deosebit îl are discuția, interpretarea, generalizarea și legarea de practică a soluțiilor ce se dau problemelor de fizică. Prin aceasta se contribuție din plin la formarea personalității umane creatoare cu largi posibilități de manifestare polivalentă în viață.

LUCRĂRII DE LABORATOR

AUTODOTAREA LABORATORULUI DE FIZICĂ PRIN CONFECȚIONAREA MATERIALULUI DIDACTIC CU MIJLOACE PROPRII

Prof. *DOMIDE LEONTIN**, Baia-Mare

În scopul înzestrării laboratorului de fizică cu aparate care să ilustreze cîteva legi fundamentale ale fizicii am conceput și realizat în orele rezervate activității cercului de fizică următoarele aparate :

I. Aparat pentru studiul calitativ al circuitelor de curent alternativ

1. *Principiul de funcționare și construcție.* Aparatul folosește un comutator de tip Ruhmkorff (fig. 1) așezat pe o placă în plan vertical, pentru a-i mări cîmpul de vizibilitate. Comutatorul servește la transfor-

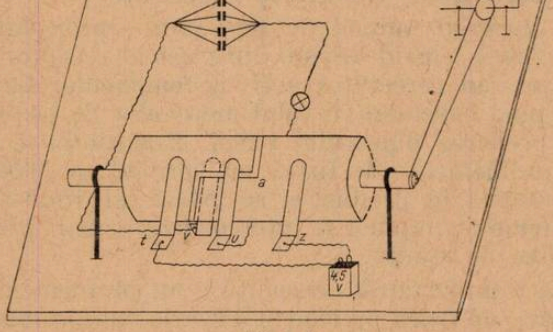


Fig. 1

marea curentului continuu în curent alternativ cu frecvența variabilă. În raport cu variația frecvenței, care depinde de frecvența de rotație a comutatorului acționat de o roată cu manivelă prin intermediul unei

* Liceul nr. 3

curele de transmisie, profesorul dă posibilitatea elevilor să observe variația intensității curentului prin circuit.

Comutatorul este alimentat prin bornele (z, t) de la o baterie de curent continuu de 4,5 V, care la bornele de ieșire (u, v) debitează o tensiune alternativă de frecvență variabilă.

2. *Modul de lucru.* a) Se montează la bornele (u, v) un bec de lanternă de 0,2 A, 3,5 V. Rotim de manivela comutatorului întîi încet și apoi mai repede, vom observa că intensitatea curentului scade, becul luminînd tot mai slab pînă la stingere. Rezultă că intensitatea curentului este invers proporțională cu pulsația curentului, adică cu viteza unghiulară de rotație a comutatorului. Se leagă în circuit, în serie cu becul, o bobină cu 300 spire de 0,3 mm diametru. Se observă că pentru aceeași pulsație a curentului becul luminează mai slab, iar cînd introducem în bobină un miez de fier cu permeabilitate magnetică μ, becul luminează foarte slab, iar dacă mărim pulsația becul se stinge complet.

Din aceste observații se deduce legea lui Ohm, pentru circuitul de curent alternativ cu inductanță:

$$I = \frac{U_L}{\omega L} = \frac{U_L}{2\pi f \cdot L}$$

b) Montăm în locul inductanței un condensator de 20 μF/5 V și observăm luminozitatea becului pentru o anumită pulsație a curentului. Dacă montăm în paralel 2, 3, 4 sau 5 condensatori de aceeași capacitate observăm că la aceeași pulsație a curentului becul luminează tot mai intens. În această situație dacă mărim și pulsația curentului becul arde atît de intens, încît se poate arde filamentul. Rezultă că intensitatea curentului este direct proporțională cu pulsația curentului, adică cu viteza de rotație a comutatorului, și cu capacitatea. (Se va reține că în parale $C = C_1 + C_2 + C_3 + C_4$).

În final se deduce legea lui Ohm pentru circuit de curent alternativ cu capacitate:

$$I = \frac{U_C}{X_C} = \frac{U_C}{\frac{1}{\omega \cdot C}} = U_C \cdot 2\pi f \cdot C$$

c) Studiul circuitului serie. Montăm în serie o inductanță, un condensator și un reostat. Observăm că schimbînd în sens crescător unul din elementele R sau L sau în sens descrescător capacitatea, intensitatea scade, adică este invers proporțională cu impedanța.

d) Studiul circuitului paralel. Montăm în paralel pe o planșă o inductanță, un condensator și un reostat, variind în sens crescător unul din aceste elemente, observăm că becul legat în serie cu grupul în paralel, luminează mai intens.

e) Rezonanța serie sau în tensiune. Respectînd schema de la punctul c și variind impedanța prin introducerea miezului feromagnetic în bobină, vom observa că la o anumită valoare a inductanței becul luminează foarte intens, deoarece tensiunea de la bornele bobinei devine egală cu cea de la bornele condensatorului și intensitatea

atinge valoarea maximă. Pentru valorile lui L și C date, se determină frecvența de rezonanță :

$$\omega L = \frac{1}{\omega C} \rightarrow f_{rez} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$

f) Studiul redresării cu semiconductori. Se montează în serie cu becul o diodă semiconductoare și un galvanometru. Rotind încet de manivela comutatorului, vom observa că acul indicator al galvanometrului va devia într-un singur sens.

g) Studiul transformatorului. Montăm la bornele de ieșire (u, v,) primarul unui transformator în paralel cu un galvanometru, iar în circuitul secundarului montăm un alt galvanometru. Rotind comutatorul încet vom observa că cele două galvanometre nu vor devia în același sens și nici cu aceeași valoare, ceea ce înseamnă că între cele două circuite se crează un defazaj de 180°, iar mărimile deviațiilor acelor galvanometrelor, sînt funcție de numărul de spire de pe cele 2 înfășurări. Am enumerat numa cîteva din experiențele calitative care se pot efectua cu acest dispozitiv.

II. Aparat pentru verificarea legii mișcării în căderea liberă

Dispozitivul constă dintr-o placă de sticlă groasă (pe care am lipit o foaie de hîrtie) care poate aluneca între două bare verticale din fier montate pe un suport din fier. La partea superioară a barelor este fixată o tijă metalică de care se prinde un diapazon care poate oscila într-un

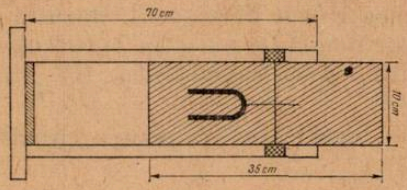


Fig. 2

plan paralel cu placa de sticlă. De una din ramurile diapazonului am fixat o ghiară în care am introdus un creion care atinge ușor foaia de hîrtie de pe sticlă. (Fig. 2) După lovirea diapazonului se dă drumul sticlei să cadă. Creionul va trasa pe hîrtie o dîră sinusoidală ca aceea din fig. 3

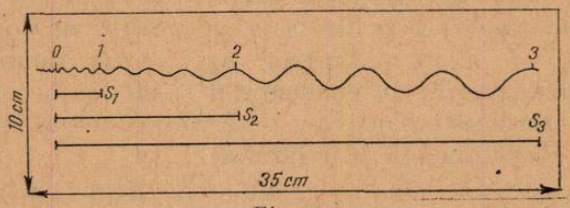


Fig. 3

cu maximele din ce în ce mai îndepărtate. Deoarece oscilațiile diapazonului se efectuează în intervale egale de timp, și distanțele dintre două maxime consecutive s-au înregistrat la aceste intervale.

Modul de lucru. Se măsoară cu rigla lungimile S_1, S_2, S_3... însemnate pe hîrtia de pe placă. Deoarece partea inițială a graficului reprezintă oscilații neclare, se începe de la un punct arbitrar, însemnînd și numerotînd maximele din 4 în 4. În felul acesta mișcarea trebuie considerată cu viteză inițială, aplicînd legea :

$$S = v_0 t + g\frac{t^2}{2} \qquad (1)$$

$$S_1 = v_0 \cdot 1t + \frac{g\cdot(1t)^2}{2} = 1\left(v_0 t + 1\frac{gt^2}{2}\right)$$

$$S_2 = v_0 \cdot 2t + \frac{g\cdot(2t)^2}{2} = 2\left(v_0 t + 2\frac{gt^2}{2}\right)$$

. . . . . .

$$S_n = v_0 \cdot nt + \frac{g\cdot(nt)^2}{2} = n\left(v_0 t + n\frac{gt^2}{2}\right)$$

Din aceste ecuații trebuie să eliminăm pe v_0, ca fiind necunoscut Fie :

$$x_1 = S_1 - 0 = v_0 t + 1\frac{gt^2}{2}$$

$$x_2 = S_2 - S_1 = v_0 t + 3\frac{gt^2}{2}$$

$$x_3 = S_3 - S_2 = v_0 t + 5\frac{gt^2}{2}$$

. . . . . .

$$x_n = S_n - S_{n-1} = v_0 t + (2n-1)\frac{gt^2}{2}$$

Efectuăm apoi în continuare diferențele :

$$\Delta x_2 = x_2 - x_1 = gt^2$$

$$\Delta x_3 = x_3 - x_2 = gt^2$$

. . . . . .

$$\Delta x_n = x - x_{n-1} = gt^2$$

sau în general :

$$\Delta x_k = x_k - x_{k-1} = gt^2 \qquad (k = 2,3..n)$$

Experiența arată că valorile lui Δx_k sînt apropiate, ceea ce verifică legea (1).

III. Aparat pentru verificarea legii conservării momentului cinetic

Aparatul este format dintr-un ax vertical sprijinit pe o bază de susținere (fig. 4). Pe axul vertical, care se poate roti cu frecare minimă, sînt fixate solidar un cilindru și o vergea orizontală de aluminiu pe care pot glisa două sfere m' și m, de mase egale. Prin căderea liberă a greutăților M' și M de mase egale, firul înfășurat în jurul cilindrului crează un cuplu de forțe care rotește vergeaua orizontală.

Modul de lucru. Fixăm sferele la o anumită distanță r față de axul de rotație și măsurăm timpul de cădere pe o distanță h, corespunzătoare unor anumite viteze unghiulare ω_1. Apropiem sferele de ax și măsurăm pe aceeași distanță de cădere h, timpul $t_2 < t_1$ corespunzător unei viteze unghiulare $\omega_2 > \omega_1$. Avînd în vedere că asupra corpurilor aflate în mișcare de rotație nu a acționat nici o forță exterioară înafara greutăților M' și M, impulsul de rotație: $\mathfrak{M}\Delta t = 0$.

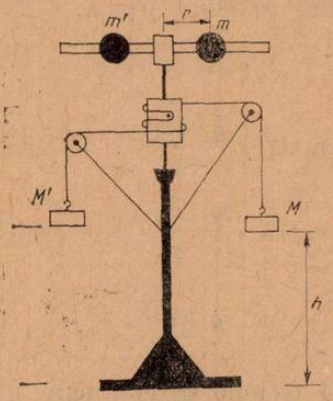


Fig. 4

Din legea a II-a a dinamicii aplicată la mișcarea de rotație:

$$\mathfrak{M}\Delta t = I_2\omega_2 - I_1\omega_1 \tag{1}$$

rezultă că și:

$$I_2\omega_2 - I_1\omega_1 = 0 \text{ adică} \tag{2}$$

$$I_2\omega_2 = I_1\omega_1 = \text{constant} \tag{3}$$

Apropiind bilele de ax, am micșorat momentul de inerție al sistemului fizic izolat (considerăm frecarea negijabilă), dar corespunzător a crescut viteza unghiulară, în așa fel încît sistemul aflat în mișcare de rotație își păstrează constant momentul cinetic (în mărime, direcție și sens) adică:

$$\vec{K} = I\vec{\omega} = \text{constant}.$$

BIBLIOGRAFIE

[1] *T. Neș* și *A. Negulescu.* Confecționarea materialului didactic cu mijloace proprii. Editura didactică și pedagogică vol II 1963 pag. 204–210

[2] Revista de fizică și chimie seria B martie 1968 pag. 94–98

METODE FIZICE ÎN CHIMIA ORGANICĂ de *I. Pogany, M. Banciu*

Editura științifică, București — 1972, 461 p.

Cartea autorilor conf. dr. ing. *I. Pogany* și șef lucrări dr. ing. *M. Banciu*, intitulată „Metode fizice în chimia organică" constituie un aport valoros al literaturii de specialitate în limba română.

Autorii au căutat să pună la dispoziția specialiștilor din domeniul Chimiei organice, literatura privind noile metode pentru determinarea precisă a unor proprietăți fizice subtile ale compușilor organici (spectre optice, spectre de rezonanță magnetică nucleară, de rezonanță electronică de spin etc.). Totodată s-a avut în vedere studiul general al relațiilor dintre aceste proprietăți fizice și structura compușilor cercetați.

Prin volumul de material cuprins, precum și materialul bibliografic deosebit de bogat și adus la zi, cartea poate fi considerată drept singura monografie completă apărută în acest domeniu în țara noastră. Sînt prezentate în cadrul a 15 capitole atît principiile teoretice care stau la baza acestor metode fizice, cît și practica lor, precum și aplicațiile în chimia organică.

Metodele optice formează obiectul părții a întîia a cărții și sînt expuse în cadrul a 8 capitole.

În capitolul 1 este tratată refractometria, principiile teoretice, aparatura diversă folosită în studiul refractometric al substanțelor organice. Se prezintă aplicațiile privind caracterizarea și identificarea substanțelor organice, determinarea concentrației soluțiilor, determinări de structură, etc.

În capitolul al doilea se tratează polarimetria, principiile teoretice și aparatura, precum și aplicațiile (puritatea optică; domenii de folosire a substanțelor optic active, studiul mecanismelor unor reacții, probleme de structură, determinări cinetice).

Capitolul al treilea se ocupă cu studiul colorimetriei. Sînt abordate principiile teoretice, aparatura folosită în colorimetrie, precum și diverse aplicații (determinări de concentrație, măsuratori de pH, determinarea concentrației de disociere a indicatorilor și a constantelor de asociere).

În capitolul al patrulea se tratează problema spectrofotometriei (aspecte teoretice), iar în capitolele 5,6,7 sînt prezentate amănunțit spectrometria de micro unde (spectre de rotație) cu apicațiile privind măsurătorile de distanțe inter atomice; spectrometria în infraroșu și Raman (spectre de vibrație — rotație) cu aplicațiile privind urmărirea desfășurării reacțiilor chimice și probleme de structură; spectrometria în ultraviolet și vizibil (spectre electronice) cu aplicații privind probleme de structură, influența factorilor sterici și a solventului asupra spectrelor electronice, dozări spectrale, determinări cinetice și de masă moleculară etc.

În capitolul al optulea este prezentată aparatura și tehnica folosită în spectrometrie.

Partea a doua cărții se ocupă cu studiul comportării substanțelor în cîmpuri electrice și cuprinde un singur capitol, al cărui subiect îl formează măsurătorile de dipolmoment (aspecte teoretice, aparatura și tehnica experimentală a măsurătorilor de dipolmoment, aplicații).

Partea a treia a cărții cuprinde capitolele 10, 11, 12 și abordează studiul metodelor magnetice.

Astel, în capitolul 10 este prezentată problema susceptibilității magnetice, în capitolul 11 spectrometria de rezonanță electronică cu aplicațiile privind studiul radicalilor liberi, biradicalilor și stărilor triplet, elucidări de mecanisme de reacție.

În capitolul 12 se prezintă spectrometria de rezonanță magnetică nucleară RMN. Sînt abordate aspectele teoretice ca magnetismul nuclear, comportarea nucleelor în cîmp magnetic exterior, fenomenul RMN, fenomenele de relaxare, spectrul RMN, deplasarea chimică, analiza spectrelor RMN, aparatura și tehnica de lucru, precum și aplicațiile acestei metode în chimia organică.

Ultima parte a cărții, se ocupă cu studiul metodelor cromatografice: cromatografia în faza de vapori (capitolul 13), spectrometria de masă (capitolul 14) și metoda marcării izotopice (capitolul 15).

Cartea cuprinde o bibliografie extrem de bogată concretizată în 794 indicații bibliografice.

Apariția acestei cărți pune la dispoziția tuturor cercetătorilor chimiști un material informativ extrem de util.

Dr. *DINU ZĂVOIANU*, București

CHIMIE ANALITICĂ CANTITATIVA – VOLUMETRĂ, *de Candin Liteanu, Elena Hopirtean*

Editura didactică și pedagogică, București 1972, 686 p.

Cartea autorilor profesor doctor docent *Candin Liteanu* și lector dr. *Elena Hopirtean* de la Facultea de Chimie Universitatea „Babeș-Bolyay" Cluj constituie o nouă ediție a chimiei analitice cantitative elaborade școala de chimie analitică din țara noastră.

Autorii au fost conduși în elaborarea acestei lucrări de necesitatea de a pune la dispoziția chimiștilor din țara noastră principalele metode de analiză volumetrică (reacții de neutralizare, oxido-reducee precipitare, formare de complecși etc.), punîndu-se un deosebit accent pe partea teoretică a acestor metode.

Prin volumul de material cuprins, precum și prin materialul bibliografic deosebit de bogat și adus la zi, cartea poate fi considerată drept, un foarte bun tratat de chimie analitică cantitativă. Sînt expuse în cadrul a 6 capitole atît principiile teoretice care stau la baza metodelor de analiză volumetrică, cît și practica acestor metode întrebuințate în laboratoare și industrie.

Capitolul 1 prezintă generalitățile privind prelucrarea rezultatelor analizei chimice, măsurarea volumelor, aparatura, exprimarea concentrațiilor, activitatea și coeficientul de activitate, constanta termodinamică de echilibru.

În capitolul 2 se tratează reacțiile de neutralizare folosite în volumetrie, noțiunea de exponent de hidrogen, calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluțiile de acizi, baze și amfoliți în soluțiile de săruri, hidroliza sărurilor acizilor și bazelor polivalente, calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluțiile tampon, indicatorii de pH etc, alcalimetria și acidimetria.

Capitolul 3 este consacrat studiului volumetriei prin reacții de oxido-reducere (redox). Astfel, în afară de generalitățile privind reacțiile redox,

BIBLIO... STRA"
SIBIU

se prezintă titrarea cu soluții oxidante ca permanganometria, bicromatometria, bromatometria, iodatometria, vanadatometria, cerimetria, soluția de bromat și bromură, iodometria.

De asemenea în acest capitol se tratează titrarea cu soluții reducătoare ca titanometria, soluția de tiosulfat de sodiu, soluția de sulfat feros, soluția de arsenit de sodiu, soluția de acid oxalic, soluția de hidrazină (hidrazinometria) soluția de hidrochinonă (hidrochinometria și soluția de metiloranj (heliantometria).

În capitolul 4 sînt prezentate reacțiile cu formare de precipitate (curba de titrare prin precipitare, indicarea sfîrșitului titrării în titrimetria prin precipitare, eroarea de titrare, metode bazate pe reacții de precipitare și volumetria prin precipitare hidrolitică).

Capitolul 5 se ocupă cu volumetria prin reacții cu formare de complecși (complexometria).

Astfel, se prezintă volumetria cu formare de complecși în trepte și complecși care nu se formează în trepte (chelatometria), metode de determinare a cationilor și a anionilor, metode de determinare a substanțelor organice, determinarea oxidanților și reducătorilor, precum și a gazelor și vaporilor.

Ultimul capitol tratează despre volumetria prin reacții cu formear de combinații mercurice puțin disociate (mercurimetria).

Cartea cuprinde o bibliografie bogată concretizată în 477 indicații bibliografice.

Apariția noii ediții a chimiei analitice cantitative pune la dispoziția tuturor chimiștilor din industrie și cercetare un material informativ extrem de util.

Conf. Dr. *DINU ZĂVOIANU*, București;

REZONANȚA NUCLEARĂ IN METALE de *Iuliu Pop și V. Niculescu*

Lucrarea îmbină teoria rezonanței magnetice nucleare (RMN) cu aspectul ei experimental, descriind aplicarea metodei RMN la analiza structurii metalelor. Pe lîngă RMN este tratată și rezonanța acustică nucleară (RAN).

Din sumar: Elemente de structura corpului solid; Proprietățile magnetice ale sistemelor metalice; Rezonanța magnetică nucleară (RMN); RMN în metale dia și paramagnetice; RMN în aliaje neordonate magnetic; RMN în supraconductori metalici; RMN în sisteme metalice ordonate magnetic; RMN în compuși cu caracter metalic și semiconductori; Rezonanța acustică nucleară (RAN); Tehnica experimentală.

Autorii lucrează în cadrul Universității Babeș-Boloyai din Cluj.

Lucrarea se adresează fizicienilor și inginerilor specialiști din diverse ramuri ale industriei (metalurgie, chimie etc.) și din laboratoarele de fizică și chimie.

BIB ASTRA" SIBIU

CĂTRE COLABORATORII NOȘTRII

Articolele, notele și orice materiale destinate publicării în Revista de Fizică și Chimie seria A trebuie să fie redactate clar și concis (maximum 10 pagini dactilografiate la două rînduri) în două exemplare, însoțite de figuri desenate separat de text, cît mai sugestive, de preferință în tuș, pe calc. Fotografiile trebuiesc executate în contrast puternic alb-negru. Figurile și fotografiile trebuiesc trimise de asemenea în două exemplare.

Articolele trebuiesc semnate (dactilografiat) imediat sub titul, împreună cu titlul didactic și localitatea autorului.

Pe ultima pagină, pe ambele exemplare trebuie scrisă complet adresa autorului.

În același plic cu materialul colaboratorii noștri sînt rugați să introducă și o carte poștală cu adresa proprie (la destinatar) pentru a ne ajuta în promptitudinea răspunsului.

Materialele ne publicate nu se restituie autorilor.

Pe adresa redacției primim propunerile și sugestiile Dvs. cu privire la tematica Revistei, note critice asupra articolelor publicate pînă acum.

Dorim ca revista de Fizică și Chimie să vă fie de un real folos în activitatea Dvs. științifică și didactică.

Pentru a veni în sprijinul cititorilor care doresc să-și procure numere mai vechi din RFC, anunțăm că se mențin în vînzare, un an de la apariție, cîteva exemplare din fiecare număr la magazinele de anticariat ale Direcției de Expediere a Presei precum și la Redacție. Dăm adresa lor :

București : Bd. Magheru nr. 18 sector I, Cluj : Str. Dr. Petru Groza nr. 32, Iași : Piața Unirii nr. 7 Timișoara : Str. 9 Mai nr. 3.

Pentru a vă asigura cu regularitate revista, și a avea completă colecția, abonați-vă pe o perioadă mai îndelungată.

I. P. „Informația" — c. 2978

Index 43459

Lei 3

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

B. Astra

Revista DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL X

8

AUGUST 1973
RFCABV 10 (8) 281–320 (1973)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI—45 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

N. A. Maleescu, Iași

1. Structura de domenii a substanțelor feromagnetice. 281

Șef lucrări dr. *Ioan Mușcutariu*, Timișoara

2. Despre anizotropia magnetică a păturilor subțiri feromagnetice 289

Cercet. *R. Grimberg*, Iași

3. Fenomene de remagnetizare la pături subțiri feromagnetice 292

Cercet. șt. princ. *Gh. Călugăru*, Iași

4. Păturile subțiri feromagnetice obținute prin reducere chimică. 300

Asist. *N. Dănișor*, București

5. Dozarea indirectă a unui amestec de ioni de halogeni și cîteva considerațiuni despre această metodă. 306

6. Noutăți științifice 318

7. Recenzii. 320

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ; **Teodor Bohățiel**, lector univ; **Simion Bulgărea** prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martologu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE
SERIA A
Anul X nr. 8 August 1973

STRUCTURA DE DOMENII A SUBSTANŢELOR FEROMAGNETICE

N.A. Maleescu, Inst. Politehnic Iaşi

Introducere.

La substanţele feromagnetice se remarcă următoarele două fapte (Fig. 1):

1. Se pot atinge magnetizări de saturaţie de ordinul $1\frac{\text{Wb}}{\text{m}^2}$, aplicînd cîmpuri magnetice foarte slabe (pînă la 1 A/m).

2. La valoarea zero (sau aproape zero) a cîmpului exterior, aceeaşi probă poate avea magnetizarea egală cu zero.

Să comparăm primul fapt cu magnetizarea produsă la substanţele pramagnetice. La acestea aplicarea cîmpului de 1A/m dă un efect cu totul neînsemnat. De exemplu la temperatura camerei, acest cîmp ridică magnetizarea substanţei paramagnetice (ca sulfatul de fier) doar la $10^{-9}\frac{\text{Wb}}{\text{m}^2}$.

După cum se ştie efectul neînsemnat în cazul substanţei paramagnetice, se explică cu ajutorul mişcării termice care se împotriveşte cîmpului magnetizant. La un număr de 10^9 momente magnetice, în cîmpul de 1 A/m, este orientat în medie numai un moment magnetic, aşa că distribuţia momentelor magnetice pe o anumită direcţie rămîne în fond dezordonată. Adică distribuţia întîmplătoare este rezultatul faptului că predomină mişcarea termică, faţă de orientarea ordonată în cîmp.

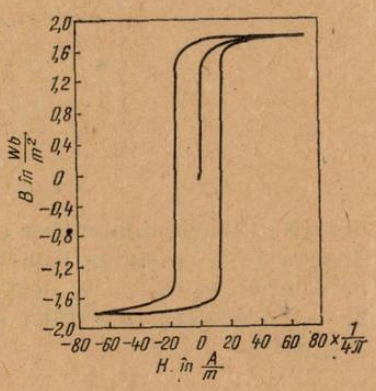


Fig. 1

P. Weiss (1907) a arătat că saturaţia magnetică a probelor feromagnetice, la un cîmp exterior mic, se explică prin admiterea existenţei în substanţele feromagnetice a unui cîmp molecular intern foarte puternic. Noi considerăm acum că acest cîmp este echivalent cu interacţiunea dintre electroni, care tinde să dirijeze momentele lor magnetice, paralel unul cu altul.

Valoarea cîmpului molecular a lui Weiss se poate determina uşor. La temperatura Curie T_c, energia termică a spinului electronului kT_c, trebue să fie egală ca ordin de mărime, cu energia $M_B \cdot H_m$, a momentului magnetic al electronului M_B, în cîmpul molecular activ H_m:

$$k \cdot T_c \approx M_B \cdot H_m$$

de unde :

$$H_m \approx \frac{k \cdot T_c}{M_B} \approx \frac{10^{-23} \cdot 10^3}{10^{-29}} \approx 10^9 \text{ A/m}$$

Cîmpul acesta este extraordinar de puternic, el este aproximativ de 20 ori mai puternic decît orice cîmp obţinut în laborator. La temperaturi mai joase decît punctul Curie, acţiunea cîmpului molecular depăşeşte acţiunea mişcării termice şi proba este feromagnetică.

În momentul de faţă se ştie că cîmpul molecular este legat de forţele cuantomecanice de schimb.

Cum se explică însă al doilea fapt, adică cum se explică faptul că este posibilă o magnetizare nulă la un cîmp exterior nul? La prima vedere acest lucru pare imposibil deoarece este normal să presupunem că în prezenţa cîmpului molecular intern de 10^9 A/m, momentul magnetic al probei nu poate fi considerabil schimbat de un cîmp extern de 1 A/m, cînd scade la zero. P. Weiss a scos teoria şi din această dificultate considerînd că substanţele feromagnetice sînt formate din mici regiuni numite domenii. În fiecare domeniu momentele magnetice au aceeaşi orientare, adică fiecare domeniu este saturat, însă domeniile fiind orientate la întîmplare magnetizarea totală este nulă. Domeniile nu se învecinează direct, ci între ele există „pereţi despărţitori" numiţi pereţi Bloch.

Într-un monocristal aranjarea schematică a domeniilor ar fi ca în fig. 2, iar într-un policristal, presupunînd că fiecare cristalit conţine un domeniu, ca în fig. 3. Se vede că în ambele cazuri magnetizarea totală este nulă.

După cum a arătat Becker, creşterea momentului magnetic rezultant al corpului sub acţiunea cîmpului magnetic exterior poate fi consi-

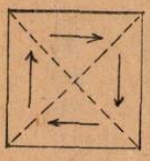


Fig. 2

Fig. 3

derată în teoria domeniilor ca fiind determinată de două procese independente : 1. — creşterea dimensiunilor domeniilor orientate în acelaşi sens cu cîmpul exterior, pe seama micşorării domeniilor orientate în alt sens. 2. — întoarcerea orientării magnetizării domeniilor, pe direcţia cîmpului. (fig. 4 c)

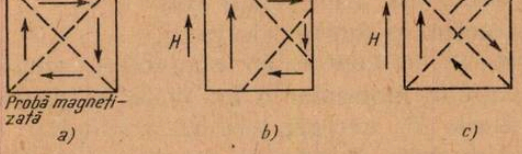


Fig. 4

Cercetările au arătat că în cîmpuri slabe, magnetizarea se produce pe calea deplasării pereţilor dintre domenii şi astfel se schimbă dimensi-

unile domeniilor. În cîmpuri puternice , magnetizarea se schimbă ca rezultat al întoarcerii orientării magnetizării.

Pe curba de magnetizare aceste procese ar fi (fig. 5) :

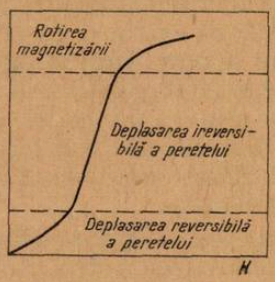


Fig. 5

Dovada cea mai convingătoare a existenței structurii de domenii o constituie microfotografiile pereților dintre domenii obținute prin metoda figurilor de pulberi magnetice, metodă aplicată întîi de Bitter (1931), perfecționată de Elmore și folosită cu mult succes de Williams și colaboratorii săi (1947—1949).

Formarea domeniilor.

Structura de domenii este rezultatul firesc al existenței diferitelor forme de energie în corpul feromagnetic : energie de schimb, energie de anizotropie, energie magnetoelastică și energie magnetostatică.

Vom înțelege formarea domeniilor cercetînd următoarele structuri :

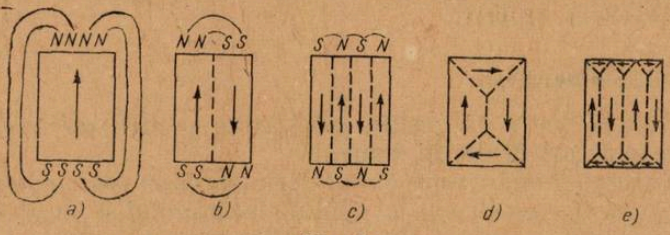


Fig. 6

Fiecare figură reprezintă secțiunea transversală a monocristalului feromagnetic. Figura (6 a) este o configurație saturată care constă dintr-un singur domeniu. Din cauza formării „polilor" magnetici pe suprafața cristalului, această configurație are energie magnetică mare. În cazul configurației din fig. (6 b) energia magnetică scade aproximativ de două ori ca rezultat al împărțirii cristalului în două domenii magnetizate în sensuri opuse. Procesul împărțirii poate fi dus mai departe (fig.6c); în cazul a N domenii, valoarea energiei magnetice scade (pe seama reducerii întinderii spațiale a cîmpului) aproximativ pînă la $1/N$ din energia magnetică a configurației arătată în fig. 6a. Împărțirea aceasta în multe domenii nu poate merge prea departe deoarece pereții dintre domenii au și ei energie și vine un moment cînd energia totală a configurației în loc să scadă, va crește, deoarece vor exista mai mulți pereți. De aceea divizarea în domenii se oprește atunci cînd energia totală a configurației va avea cea mai mică valoare.

În cazul configurației din fig. 6 d energia magnetică este nulă deoarece nu se formează „poli" pe suprafața cristalului. În acest caz fluxul magnetic este închis în cristal. Domeniile aranjate lîngă suprafața cristalului, care duc la formarea fluxului magnetic închis se numesc domenii de închidere. Se poate întîmpla să existe și un alt fel de configurație cu domenii de închidere așa cum se reprezintă în fig. 6e.

În diferite materiale au fost găsite structuri mai apropiate de configurația din fig. 6c sau de cea din fig. 6e. Aceasta arată că nu totdeauna este avantajos să existe domenii de închidere. Energia necesară pentru formarea domeniilor de închidere este legată de energia de anizotropie a cristalului și de magnetostricțiune.

Structurile de domenii reale obținute prin metoda figurilor de pulberi magnetice sînt mai complicate decît cele amintite mai sus. Totuși principiul fundamental este totdeauna același și anume : structura de domenii este legată de posibilitatea micșorării energiei sistemului prin trecerea de la configurația saturată (fig. 6a) cu energie magnetică mare, la configurația de domenii (fig. 6c sau fig. 6e) cu energie mică.

Prima verificare experimentală a existenței domeniilor a fost indirectă și făcută de Barkhausen în 1919. Experiența sa constă în amplificarea tensiunii induse într-o bobină de un eșantion feromagnetic care se magnetizează lent. Această tensiune produce într-un difuzor un zgomot caracteristic ce dovedește că procesul de magnetizare constă din multe discontinuități de schimbări de flux. La acea vreme se credea că aceste discontinuități corespund „răsturnării" fiecărui domeniu magnetic. Experiențele lui Williams și Shockley (1949) au arătat că salturile Barkhausen corespund nu întoarcerii complete a magnetizării domeniului, ci fluctuațiilor neregulate în deplasarea peretelui domeniului sub influența cîmpului magnetic exterior, aplicat.

Energia domeniilor.

Să arătăm acum expresiile cantitative pentru diferitele forme de energie legate de sturctura de domenii.

Energia de schimb. După cum se știe aproape tot momentul magnetic la feromagnetice este legat de spinul electronului și nu de mișcarea orbitală. În mecanica cuantică se arată că în energia de interacțiune dintre doi atomi se găsește un termen de proveniență electrostatică ce nu se poate explica clasic. Acest termen tinde să orienteze spinii electronici ai atomilor paralel sau antiparalel unul cu altul în funcție de semnul algebric al unei integrale I, cunoscută sub numele de integrală de schimb.

Energia de schimb între doi atomi vecini este :

$$W_{sch} \approx I \; S^2 \; \varphi^2 \qquad (1)$$

S = momentul unghiular de spin exprimat în unități $h/2$.

φ = unghiul dintre momentele de spin ale celor doi atomi vecini

Energia anizotropiei sau cum i se mai spune energie magnetocristalină, contribuie la stabilirea magnetizării de-a lungul anumitor axe cristalografice numite direcții de ușoară magnetizare ; alte direcții de-a lungul cărora cristalul se magnetizează mai greu se numesc „direcții grele". Surplusul de energie necesar pentru a magnetiza cristalul pe direcția grea față de energia necesară pentru a-l magnetiza pe direcția ușoară este energia anizotropiei. Axele, „ușoare" sînt :la cristalul de cobalt-axa hexagonală,

la cel de fier-muchiile cubului, iar la cel de nichel-diagonalele spațiale ale cubului.

Densitatea energiei anitzotropiei pentru cristalul uniax (cobaltul) este:

$$f_a = K_1' \sin^2\theta + K_2' \sin^4\theta \qquad (2)$$

unde, la temperatura camerei $K_1' = 4{,}1 \cdot 10^5$ Joule/m^3 și $K_2' = 1{,}0 \cdot 10^5$ $\frac{\text{Joule}}{\text{m}^3}$, iar θ este unghiul dintre direcția magnetizării și axa ușoară.

La cristalele cubice densitatea energiei anizotropiei este dată de relația:

$$f_a' = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\ \alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \qquad (3)$$

α_1, α_2 și α_3 sînt cosinușii directori ai magnetizării, cu muchiile cubului. Pentru fier la temperatura camerei:

$$K_1 = 4{,}8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3 \text{ și } K_2 = \pm 5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$$

iar pentru nichel la temperatura camerei:

$$K_1 = -4{,}5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3 \text{ și } K_2 = 2{,}34 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$$

Pentru măsurarea energiei anizotropiei se folosește în general magnetometrul de torsiune.

Energia magnetoelastică este acea partea energiei cristalului care este condiționată de interacțiunea dintre magnetizare și deformațile mecanice ale rețelei cristaline. Pentru rețeaua nedeformată energia magnetoelastică este zero. Magnetostricția ia naștere pentru că energia anizotropiei depinde de deformație, astfel în stare stabilă cristalul este deformat. Cristalul se deformează spontan dacă prin aceasta va scădea energia anizotropiei.

Densitatea energiei elastice în cristalul cubic se exprimă:

$$f_e = \frac{1}{2} c_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} c_{44}(e_{xy}^2 + e_{yz}^2 + e_{zx}^2) + c_{12}(e_{yy}\, e_{zz} + e_{xx}\, e_{zz} + e_{xx}\, e_{yy}) \qquad (4)$$

unde c_{ij} sînt modulii de elasticitate și e_{ij} sînt deformațiile.

Energia magnetostatică. Aici vom aminti unele relații care se folosesc în teoria domeniilor.

— Energia interacțiunii magnetului permanent cu cîmpul magnetic exterior omogen, pe unitatea de volum, este:

$$f_{ms} = -\vec{I} \cdot H$$

— Energia magnetului permanent în propriul său cîmp, pe unitatea de volum este:

$$f_{ms} = -\frac{1}{2}\vec{I} \cdot \vec{H}$$

Factorul 1/2 apare deoarece fiecare „dipol" se consideră de două ori, o dată ca sursă a cîmpului şi o dată ca magnet în cîmp. Pentru un magnet în formă de sferă această energie se scrie :

$$f_{ms} = -\frac{1}{2} H_d \cdot I = \frac{1}{2} \frac{N}{\mu_0} \cdot I^2$$

unde H_d este cîmpul demagnetizant şi este $H_d = -\frac{N \cdot I}{\mu_0}$, N fiind factorul demagnetizant, egal cu 1/3 pentru sferă.

Pentru o placă infinită cu fîşii paralele de poli alternînd ca semn, adică de forma din fig. 7 :

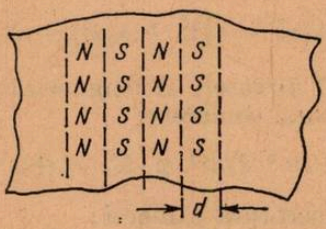


Fig. 7

energia aceasta, pe unitatea de suprafaţă de placă, este :

$$f_{ms} = 5{,}40 \cdot 10^4 \; I^2 \cdot d \qquad (5)$$

unde d este lăţimea unei fîşii.

Pereţi Bloch

Perete Bloch se numeşte peretele de trecere, care separă domenii învecinate, magnetizate în direcţii diferite. Acest perete a fost studiat întîi de F. Bloch în 1932 (fig. 8) :

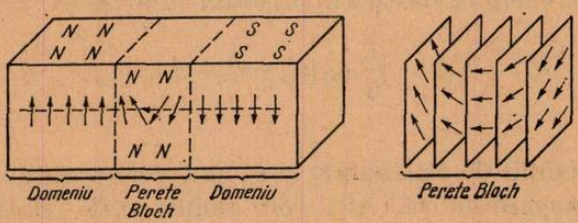


Fig. 8

Peretele are o grosime finită, fiind format din mai multe straturi de atomi. Să vedem de ce este mai avantajos să existe între domenii un perete „gros" şi de ce nu are loc o schimbare bruscă a direcţiei de spin de la un domeniu la altul. Motivul este că atunci cînd schimbarea direcţiei de spin se face treptat, energia de schimb este mai mică decît în cazul cînd această schimbare s-ar face prin salt.

Acest lucru poate fi înţeles considerînd expresia energiei de schimb dintre doi spini ce fac unul cu altul unghiul φ :

$$W_{sch} = IS^2\varphi^2$$

Fie φ_0 unghiul total de schimbare de la un domeniu la altul; dacă schimbarea are loc în N trepte egale, atunci unghiul dintre spinii vecini va fi φ_0/N şi energia de schimb a doi atomi vecini este :

$$W_{sch} = IS^2\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^2$$

Energia de schimb totală a unui lanţ format din $N + 1$ atomi este :

$$W_{sch} = \frac{IS^2\varphi_0^2}{N} \qquad (6)$$

Dacă unghiul total de schimbare este $\varphi_0 = \pi$, atunci energia de schimb a unui lanţ format din 100 atomi (peretele ar fi gros de 100 straturi) va fi de ordinul $\frac{k \cdot T_c}{100}$, în comparaţie cu energia kT_c pentru un perete gros de un singur strat.

Energia de schimb a peretelui fiind invers proporţională cu grosimea sa, peretele ar avea tendinţa să fie cît mai gros, dacă acestui lucru nu s-ar împotrivi energia anizotropiei care tinde să micşoreze grosimea peretelui. Spinii cuprinşi în perete sînt mult abătuţi de la axa uşoarei magnetizări, aşa că de existenţa peretelui se leagă o anumită cantitate de energie de anizotropie. Valoarea acestei energii va fi proporţională aproximativ cu grosimea peretelui, deoarece grosimea peretelui este o măsură a volumului total de spini ce se abat de la axa de uşoară magnetizare.

Grosimea reală şi energia peretelui de trecere sînt rezultatul echilibrării influenţelor care concurează : energia de schimb şi energia anizotropiei ; prima tinde să mărească grosimea peretelui, iar a doua să o reducă.

Evaluarea grosimii şi energiei peretelui Bloch

Presupunem că peretele este paralel cu feţele reţelei cubice simple şi separă domenii magnetizate în direcţie opusă. Acest perete se numeşte perete 180° (fig. 9).

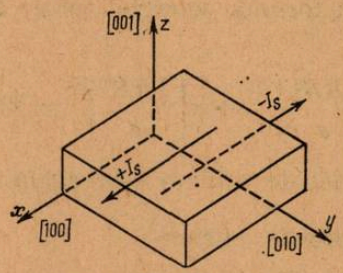


Fig. 9

Dorim să determinăm grosimea peretelui adică să aflăm cîte straturi atomice plane N, sînt conţinute în el şi de asemenea să determinăm energia pe unitatea de suprafaţă plană a peretelui.

Energia peretelui pe unitatea de suprafaţă poate fi în bună aproximaţie reprezentată ca suma energiei de schimb şi a energiei anizotropiei :

$$\sigma_p = \sigma_{sch} + \sigma_a$$

Pentru fiecare lanț de atomi ce trece prin perete, perpendicular pe suprafața lui, energia de schimb este dată aproximativ de relația (6). Sînt $1/a^2$ asemenea lanțuri pe unitatea de suprafață, unde a este constanta rețelei și deci :

$$\sigma_{sch} = \frac{\pi^2 \cdot IS^2}{N \cdot a^2}$$

Energia anizotropiei va fi de ordinul constantei anizotropiei înmulțită cu volumul, adică :

$$\sigma_a \approx K \cdot N \cdot a$$

(deoarece volumul peretelui, pe unitatea de arie a suprafeței sale este $\frac{1}{a^2} a^3 N = N \cdot a$)

Astfel :

$$\sigma_p \approx \frac{\pi^2 IS^2}{Na^2} + KNa$$

Această expresie este minimă în raport cu N, cînd :

$$\frac{\partial \sigma_p}{\partial N} = -\frac{\pi^2 IS^2}{N^2 a^2} + Ka = 0$$

sau :

$$N = \left[\frac{\pi^2 IS^2}{Ka^3}\right]^{1/2}$$

Ordinul de mărime pentru fier este :

$$N \approx \left[\frac{kT_c}{Ka^3}\right]^{1/2} = \left[\frac{10^{-20}}{10^4 \cdot 10^{-29}}\right]^{1/2} = 300 \text{ constante ale rețelei} = 1\,000\text{Å}.$$

Înlocuind pe N în formula energiei totale a peretelui pe unitatea de suprafață, găsim :

$$\sigma_p = \pi \left[\frac{IKS^2}{a}\right]^{1/2} + \pi \left[\frac{IKS^2}{a}\right]^{1/2} = 2\pi \left[\frac{IKS^2}{a}\right]^{1/2}$$

adică contribuția energiei de schimb este egală cu contribuția energiei anizotropiei.

Pentru fier, ca ordin de mărime :

$$\sigma_p = \left[\frac{kT_c \cdot K}{a}\right]^{1/2} \approx \left[\frac{10^{-20} \cdot 10^4}{10^{-10}}\right]^{1/2} \approx 10^{-3} \frac{\text{Joule}}{\text{m}^2}$$

În mod asemănător se poate calcula densitatea de energie a structurii de domenii (domenii + pereți Bloch) și dimensiunile domeniilor, și se găsește că în cazul structurii de domenii densitatea energiei magnetice totale este mai mică decît în cazul cînd corpul ar fi format dintr-un singur domeniu, și de aceea structura de domenii este o structură stabilă.

BIBLIOGRAFIE

1. *K. Киттель*, Физическая теория доменной структуры ферромагнетиков, Успехи физических наук, T, XLI, вып. 4, 452—554 (1950)
2. S. *Chikazumi*, Physics of Magnetism, 1964
3. F. *Brailsford*, Physical Principles of Magnetism, 1966

DESPRE ANIZOTROPIA MAGNETICA A PĂTURILOR SUBȚIRI FEROMAGNETICE.

Dr. *IOAN MUȘCUTARIU*, Timișoara

Dezvoltarea unor domenii ale tehnicii moderne este strîns legată de îmbunătățirile continue aduse materialelor magnetice, care își găsesc aplicație tot mai largă în electronică, electrotehnică, mașini electronice de calcul telecomunicații, etc. Aceasta a impus utilizarea unor materiale magnetice cu gamă largă de proprietăți. Cercetarea sistematică a proprietăților acestora, precum și modificările ce le suferă sub acțiunea unor factori sau tratamente diferite, formează obiectul unor studii vaste întreprinse pe plan mondial și național.

Cercetările asupra materialelor magnetice, au importanță și din punct de vedere teoretic, deoarece contribuie la lămurirea structurii interne a acestora, precum și a mecanismelor ce colaborează la obținerea unor anumite proprietăți.

Materialele sub formă de pături subțiri prezintă unele proprietăți fizice, care diferă de cele ale corpurilor în stare masivă. Anizotropia magnetică este o proprietate fizică importantă, care intervine în procesele de magnetizare și remagnetizare a substanțelor feromagnetice. Păturile subțiri prezintă, pe lîngă anizotropia magnetocristalină specifică stării masive, și anizotropie magnetică indusă, care depinde de istoria (preistoria), compoziția și dimensiunile geometrice ale acestora. Caracterul complex al anizotropiei magnetice induse, precum și interesul teoretic și practic, au determinat ca cercetările din ultimii ani să abordeze aspecte și fenomene care contribuie la apariția acesteia. Cele mai multe informații au fost obținute pentru păturile din metele pure și aliaje, preparate prin evaporare în vid și depunere electrolitică.

Anizotropia magnetică a păturilor subțiri feromagnetice este caracterizată prin constanta de anizotropie K, care reprezintă energia necesară magnetizării pe direcția grea a unui cm^3 din pătură. Anizotropia uniaxială este caracterizată prin cîmpul de anizotropie $H_k = \frac{2K_u}{M_s}$, necesar magnetizării la saturație a păturii pe direcția grea; M_s reprezintă magnetizarea la saturație, iar K_u — constanta anizotropiei uniaxiale. Direcțiile de ușoară și grea magnetizare caracterizează, în general, din punct de vedere energetic, posibilitățile de magnetizare și remagnetizare ale corpurilor cu consum minim și respectiv maxim de energie. Monocristalele metalelor pure, datorită simetriei cristalografice au mai multe direcții de ușoară și grea magnetizare.

---

* Șef de lucrări la Universitatea din Timișoara

În general, constanta de anizotropie poate fi măsurată direct prin metoda magnetometrului de torsiune și indirect — din mărimea cîmpului de anizotropie H_K, din structura de domenii sau din diverse fenomene ce însoțesc magnetizarea la saturație a păturii respective.

Din observațiile asupra structurii de domenii la păturile de Fe monocristaline, depuse prin evaporare pe suprafața (100) a monocristalelor de NaCl, Elschner și Unangst au stabilit că acestea au două direcții de ușoară magnetizare perpendiculare între ele.

Păturile subțiri feromagnetice de tip permalloy, cu structură policristalină preparate prin evaporare în vid sau depunere electrolitică au, în general, în planul păturii două direcții caracteristice perpendiculare între ele, una de ușoară și alta de grea magnetizare. Se întîlnesc însă și situații în care la pături cu geometrii și compoziții determinate, axa de ușoară magnetizare este perpendiculară la planul păturii sau face cu aceasta un unghi diferit de 90°.

Deoarece în majoritatea cazurilor păturile subțiri feromagnetice cu anizotropie uniaxială se obțin prin depunere în cîmp magnetic exterior, s-a crezut că anizotropia se datorește exclusiv cîmpului magnetic. Cercetări ulterioare au arătat că anizotropia poate fi obținută și în lipsa cîmpului magnetic. În acest caz s-a tras concluzia că una din cauzele anizotropiei este chiar magnetizarea de saturație M_s, a păturii. L. Néel consideră că apariția anizotropiei induse se datorează orientării unor structuri sub influența magnetizării spontane. C. De Sabata și H. Maeda au arătat că anizotropia magnetică indusă poate fi produsă de tensiunile elastice din pătură sau suport, precum și de unele fenomene care apar la depunerea păturii sub incidența oblică.

D.O. Schmith a determinat la pături de Ni—Fe, constanta anizotropiei uniaxiale K_u, constatînd că aceasta descrește, odată cu descreșterea concentrației de Fe din pătură. Aceasta vine în sprijinul ipotezei lui S. Chikazumi cu privire la apariția anizotropiei datorită ordonării direcționale a perechilor de atomi de Fe, în rețeaua cristalină a aliajului. Ideea a fost dezvoltată de L. Néel și S. Tanighuchi pentru monocristale, prin „Teoria ordonării direcționale a perechilor de atomi de Fe în aliaje". Ea se bazează pe ipoteza că o pereche de atomi posedă energii diferite în funcție de orientarea față de rețeaua în care este inclusă. Teoria nu explică apariția anizotropiei magnetice induse în pături policristaline de metale pure și aliaje nemagnetostrictive.

Cercetări în domeniul feromagnetismului au fost inițiate în țara noastră, încă înainte de 1930, de către academicianul Șt. Procopiu. Școlii de magnetism din Iași îi revine un merit deosebit în studiul păturilor feromagnetice subțiri și în elucidarea unor probleme legate de proprietățile magnetice ale materialelor feromagnetice.

Astfel, în anul 1930 Șt. Procopiu descoperă un nou fenomen de magnetizare pe care l-a denumit *fenomen Barkhausen circular* și care, actualmente, este cunoscut sub numele de *efect Procopoiu*. Pe baza acestuia au fost obținute multe date asupra proprietăților substanțelor feromagnetice sub formă de fire, bare sau pături subțiri.

Cercetările școlii de magnetism din Timișoara, inițiate în 1953 de A. Cișman, au avut ca obiect și studiul păturilor feromagnetice. A. Cișman și colaboratorii au evidențiat o stratificare spontană a acestora, grosimea straturilor elementare la Fe, Ni, Co și aliajele acestora fiind o caracteristică a metalului. De asemenea, s-a arătat că stratificările nu apar la pături dia-

magnetice. Stratificarea spontană a păturilor de permalloy a fost observată mai tîrziu şi de alţi cercetători prin fenomenul de rezonanţă feromagnetică, sau prin variaţia unor constante feromagnetice. Aceste studii au confirmat concluziile teoretice ale lui M. Born şi T. Vescan cu privire la existenţa în cadrul structurii cristaline cubice a unor plane echidistante de maximă şi minimă stabilitate. În strînsă legătură cu proprietăţile magnetice, A. Cişman, B. Rothenstein şi I. Hrianca au studiat componenta magnetică a frecării interne, evidenţiind atît la probe masive, cît şi la pături feromagnetice, un maxim al acesteia, la o anumită intensitate a cîmpului magnetic. S-a urmărit de asemenea sensibilitatea structurală a efectului, a cărui interpretare s-a făcut pe baza histerezei magnetomecanice. Au fost cercetate în paralel de către B. Rothenstein şi A. Policec, — diferite proprietăţi magnetomecanice ale păturilor subţiri ca, efectul Matteucci, efectul Procopiu, frecarea internă.

Proprietăţile magnetice ale păturilor subţiri feromagnetice, depuse electrolitic pe suporţi neferomagnetici, au fost studiate pentru prima dată prin metoda rotaţiei uniforme în cîmp magnetic omogen, de către A. Cişman, P. Lamoth şi C. De Sabata. Metoda a fost iniţiată de A. Cişman la propunerea lui H. Barkhausen, pentru corpurile feromagnetice în stare masivă.

P. Lamoth a pus la punct, pentru prima dată, o metodă de studiu termodinamic a proceselor care se produc la rotaţia probelor feromagnetice în cîmp magnetic omogen. Astfel, din consideraţii asupra minimului energiei libere, a reuşit să lămurească într-un mod original şi cu profund conţinut fizic, mecanismul intern al proceselor de remagnètizare prin rotaţie. De asemenea, P. Lamoth şi D. Mihailovici au pus în evidenţă anizotropia magnetică uniaxială indusă de tensiunile mecanice în păturile de nichel, la care remagnetizarea se face prin procese de rotaţie. Acest fapt este în bună concordanţă cu consideraţiile teoretice, care prevăd apariţia efectului într-un cîmp magnetic de intensitate constantă, bine determinată. Păturile subţiri de permalloy, cu anizotropie în planul păturii, au fost studiate de C. De Sabata care a lămurit mecanismul colaborării dintre mărimile microscopice şi macroscopice, ce caracterizează păturile. I. Inţa a evidenţiat prin metoda rezonanţei feromagnetice unele proprietăţi importante ale păturilor subţiri de fier obţinute prin evaporare în vid. Recent C. Marcu a studiat mecanismul intern de colaborare al anizotropiei magnetoelastice cu anizotropia magnetocristalină. Acest mecanism este bine verificat de rezultatele experimentale obţinute pentru nichel policristalin în stare masivă şi sub formă de pătură.

Anizotropia uniaxială indusă în pături subţiri este caracterizată de o valoare relativ mică (cîteva mii de erg/cm^3), ea determinînd, însă, în lipsa altor tipuri de anizotropie, comportarea păturilor. Cercetările efectuate contribuie la lămurirea unor fenomene, care determină proprietăţile magnetice ale păturilor subţiri. O mare însemnătate, teoretică şi aplicativă, are studiul originii anizotropiei magnetice uniaxiale şi a modificării acesteia sub influenţa diferitelor tratamente. I. Muşcutariu, prin tratamente izotermice în cîmp magnetic, a găsit experimental patru centri responsabili de aparitia anizotropiei magnetice uniaxiale în păturile nemagnetostrictive de Ni—Fe, depuse electrolitic pe suporţi din cupru. Analiza teoretică a rezultatelor a permis stabilirea centrilor anizotropiei, determinarea timpilor de relaxare ai acestora, precum şi procentajul contribuţiei fiecăruia la crearea anizotropiei.

Din punct de vedere aplicativ este importantă cunoaşterea condiţiilor tehnologice şi de tratament care trebuie aplicate în vederea obţinerii unor pături cu anizotropie şi proprietăţi magnetice convenabile pentru folosirea acestora în circuitele de comutare şi maşinile electronice de calcul.

FENOMENE DE REMAGNETIZARE LA PĂTURI SUBŢIRI FEROMAGNETICE

*R. GRIMBERG**, Iaşi

Dezvoltarea tehnicii de calcul şi a electronicii a permis construirea de calculatoare electronice de mare capacitate, cu viteze de lucru deosebit de mari în care pot fi introduse programe de lucru universale. În prezent a început construcţia de calculatoare din a treia generaţie caracterizate prin folosirea de circuite integrate şi de memorii cu pături subţiri feromagnetice.

Primul calculator echipat cu o memorie operativă cu pături subţiri a fost construită în anul 1957 la Institutul Tehnologic din Massachusetts — S.U.A. Ea avea doar 2500 cuvinite a 16 biţi fiecare. În prezent se construiesc memorii operative cu păturii subţiri cu capacităţi de zeci de mii de cuvinte.

Elementul de memorie cu păturii subţiri se bazează pe proprietatea esenţială a păturilor din clasa permalloy-ului de a avea un ciclu de histerezis dreptunghiular în direcţia longitudinală atunci cînd pătura posedă o anizotropie uniaxială. Acest fapt determină două stări deosebit de stabile care pot servi pentru scrierea cifrelor „0" şi „1" din sistemul de numeraţie binar /1/. În procesul de citire, vectorul de magnetizare îşi schimbă poziţia atunci cînd el se găsea în starea „1" sau rămîne în poziţie neschimbată atunci cînd se găsea în starea „0". Aceste variaţii ale direcţiei vectorului de magnetizare crează variaţii de flux magnetic într-o spiră care înconjoară pătura, în care se va induce o t.e.m. atunci cînd în elementul de memorie a fost înscrisă cifra„ 1".

Se construiesc şi alte tipuri de memorii printre care trebue să amintim pe cele cu citire nedistructivă, cele cu citire cu ajutorul efectelor magneto-optice şi pe cele cu logică de pereţi.

Toate aceste tipuri de memorii se bazează pe schimbarea stării de magnetizare a unei pături subţiri feromagnetice, adică pe fenomenul de remagnetizare. Păturile feromagnetice au un timp de remagnetizare care poate fi variat în limite foarte largi prin simpla schimbare a amplitudinii impulsurilor de cîmp care produc remagnetizarea.

Experimental a fost găsit că, în funcţie de amplitudinea cîmpului de remagnetizare, sînt posibile trei mecanisme diferite de remagnetizare a păturilor : remagnetizarea prin deplasarea pereţilor de domenii, remagnetizarea prin rotaţii necoerente şi remagnetizarea prin rotaţii coerente. Fiecărui dintre aceste mecanisme îi corespunde un segment de dreaptă pe curbele din Fig. 1.

---

* Cercetător la centrul de Cercetări Fizice.

În funcţie de viteza de variaţie a cîmpului magnetic extern remagnetizarea poate fi cuasistatică, la viteze mici de variaţie (frecvenţa cîmpului exterior mai mică ca 1MHz) şi dinamică, la viteze mari de variaţie (mai mari ca 1MHz).

În lucrarea de faţă ne propunem să analizăm teoriile existente asupra celor trei mecanisme de remagnetizare, în condiţiile remagnetizării dinamice, singurul tip care se foloseşte în aplicaţii.

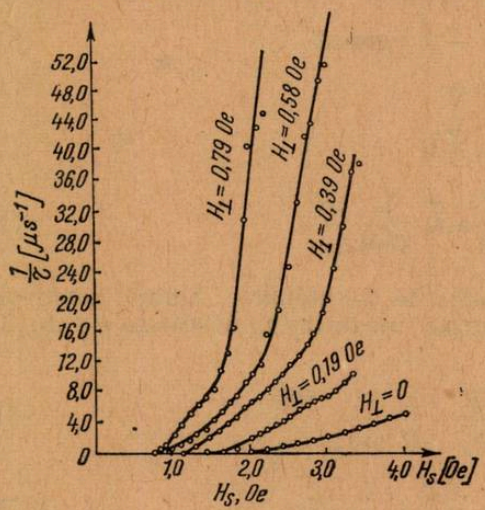


Fig. 1

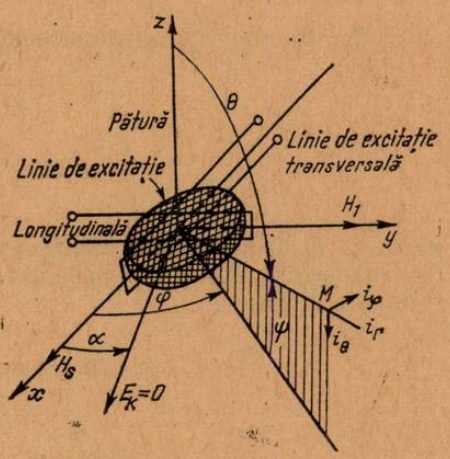


Fig. 2

1. *Remagnetizarea prin rotaţii coerente.*

Să considerăm o pătură feromagnetică monodomenică cu aniotrzopie auniaxială plasată într-un sistem de bobine cu axele perpendiculare între ele. Ataşăm un sistem de coordonate carteziene cu originea în centrul păturii, axa **Z** normală la pătură, iar axele **X** şi **Y** după axele celor două bobine pe care le vom denumi bobină transversală şi respectiv longitudinală (fig. 2). Vectorul de magnetizare face un unghi ψ cu planul păturii. Energia acestui sistem este alcătuită din următorii termeni /2/ :

— energia de anizotropie de forma $K_1 \sin^2(\varphi - \alpha)$.

— energia Zeeman de forma $-(H_s M \sin\theta\cos\varphi + H_\perp M \sin\theta \sin\varphi)$.

— energia cîmpului de demagnetizare de forma $2\pi M \cos^2\theta$.

$$E = K_1\sin^2(\varphi - \alpha) - H_s M \sin\theta\cos\varphi - H_\perp M \sin\theta\sin\varphi + 2\pi M\cos^2\theta \tag{1}$$

Ecuaţia de mişcare a vectorului de magnetizare poate fi scrisă în diferite moduri, în funcţie de forma termenului care descrie amortizarea. Prima ecuaţie de mişcare a fost stabilită de Landau şi Lifşitz în anul 1935 /3/, ea avînd forma :

$$\dot{\vec{M}} = \gamma\vec{\tau} - \frac{\lambda}{|\vec{M}|^2}\vec{M}\times\vec{\tau} \tag{2}$$

unde γ reprezintă factorul giromagnetic, λ este o constantă fenomenologică de amortizare cu dimensiunile s^{-1}, iar $\vec{\tau}$ reprezintă momentul de rotaţie al

vectorului de magnetizare $\vec{M}$ sub acțiunea celor două cîmpuri. Cu toate că forma cea mai frecventă de scriere a ecuației de mișcare a vectorului de magnetizare este (2) ecuația Landau-Lifșitz are dezavantajul formal că constanta de amortizare nu intervine într-un termen care conține viteza de variație a magnetizării și deci ea nu are sensul amortizării întîlnit în mecanica clasică. Momentul de rotație are forma :

$$\vec{\tau} = \vec{r} \times \vec{F} = - \vec{r} \times \mathrm{grad} E \tag{3}$$

cu E dat de (1). În coordonate sferice :

$$\vec{M} = \vec{i}_r M \tag{4}$$

$$\vec{\tau} = - i_\varphi \frac{\partial E}{\partial \theta} + \vec{i}_\theta \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial E}{\partial \varphi} \tag{5}$$

unde $\vec{i}_r$, $\vec{i}_\theta$, $\vec{i}_\varphi$ reprezintă versorii axelor de coordonate. Ținînd cont de (3), (4), și (5), ecuația (2) poate fi scrisă sub forma unui sistem de două ecuații scalare :

$$M \cos\psi \, \dot{\varphi} = \gamma \frac{\partial E}{\partial \psi} - \frac{\lambda}{M} \frac{1}{\cos\psi} \frac{\partial E}{\partial \varphi} \tag{6}$$

$$M \dot{\psi} = \gamma \frac{1}{\cos\psi} \frac{\partial E}{\partial \varphi} + \frac{\lambda}{M} \frac{\partial E}{\partial \psi} \tag{7}$$

unde $\psi = \frac{\pi}{2} - \theta$. Diferențiind și făcînd toate calculele se obțin ecuațiile de mișcare pentru φ și ψ.

$$\ddot{\varphi} + 4\pi\lambda\dot{\varphi} + 4\pi\gamma^2 \frac{\partial E}{\partial \varphi} = 0 \tag{8}$$

$$\dot{\psi} = - \frac{1}{4\pi\gamma M} \ddot{\varphi} \tag{9}$$

Comportarea dinamică a vectorului de magnetizare cu orientare simplă, dată de unghiurile φ și ψ, se poate găsi rezolvînd ecuațiile (8) și (9). În cazul general rezolvarea este grea, trebuind să se folosească metode numerice de integrare /2/.

Cînd viteza de remagnetizare este destul de mică, în ecuațiile (8) și (9) se pot neglija termenii în $\ddot{\psi}$ /4/, /5/, obținîndu-se :

$$4\pi\lambda\dot{\varphi} + 4\pi\gamma^2 \frac{\partial E}{\partial \varphi} = 0 \tag{10}$$

$$\dot{\psi} = 0 \tag{11}$$

Ca urmare a anizotropiei de formă a păturii, în experiențele de remagnetizare $\dot{\psi} = 0$ în momentul inițial și astfel, în concordanță cu (11), vectorul de magnetizare va fi rotit în planul păturii. Presupunerea $\ddot{\varphi}$

duce deci în mod inevitabil la o evaluare micşorată a timpului de remagnetizare, deoarece s-a eliminat timpul necesar rotirii vectorului de magnetizare în direcţia ψ. Rezolvînd ecuaţia (10) se obţine timpul de remagnetizare :

$$(\Delta t)_\varphi = \frac{\lambda}{\gamma^2}\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{d\varphi}{\partial E/\partial \varphi} \qquad (12)$$

unde limitele de integrare φ_1 şi φ_2 reprezintă mărimea unghiului în momentul iniţial şi final, determinat de mărimea cîmpului transversal $H_\perp$ şi a cîmpului de remagnetizare H_s. Folosind ecuaţia (1) pentru energie, se poate calcula integrala (12) pentru cazul în care $h_\perp$ este un cîmp continuu, iar h_s are forma unei funcţii treaptă. Rezultatele sînt prezentate în fig. 3.

Din figură se observă că, începînd de la $(\Delta t)_\varphi < 5$ns apare o diferenţă vădită între datele obţinute prin rezolvarea numerică a ecuaţiei (8) în cazul general şi cele obţinute din ecuaţia (12).

Smith arată că există două cauze care duc la aceste deosebiri : — folosirea aproximaţiei $\ddot{\varphi} = 0$ duce la evaluarea micşorată a timpului de

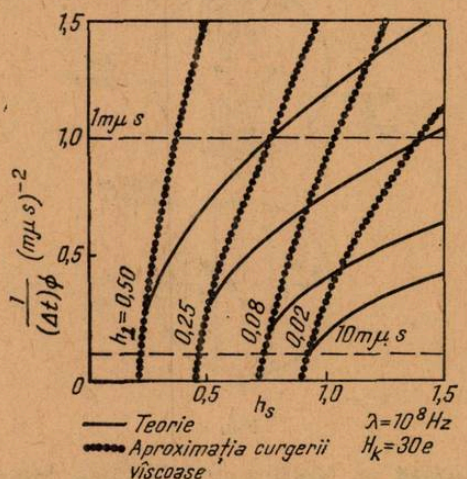


Fig. 3

remagnetizare ; — dacă cîmpul de remagnetizare face cu M un unghi diferit de 180°, atunci timpul de remagnetizare depinde de el /6/.

Timpii de remagnetizare obţinuţi prin rotaţiile coerente ale magnetizării sînt cuprinşi, pentru pături de permalloy cu compoziţia 80% Ni—20% Fe, în intervalul 100 ns — 1 ns.

2. *Remagnetizarea prin deplasarea pereţilor de domenii.*

Remagnetizarea prin deplasarea de pereţi este în general un proces lent, deoarece constituie de fapt o succesiune de stări. În cîmpuri magnetice variabile pereţii de domenii se pun în mişcare, energia peretelui în mişcare fiind mai mare decît energia aceluiaşi perete în repaos. După Döring /7/ această creştere de energie este proporţională cu pătratul vitezei cu care peretele se deplasează în lungul normalei sale. Aceasta pre-

supune că peretele de domenii trebue să posede în mişcare o energie cinetică efectivă sau o masă inerţială efectivă. Se poate scrie :

$$E_B = E_{B^0} + \frac{mv^2}{2} \tag{13}$$

unde coeficientul de proporţionalitate m reprezintă masa efectivă a peretelui raportată la suprafaţa sa.

După cum au arătat experienţele, mişcarea peretelui de domenii are loc de obicei în două stadii. În primul stadiu de remagnetizare prin deplasare de pereţi, pereţii la 180° legaţi de domeniile marginale apărute sub influenţa cîmpului demagnetizant şi a defectelor de margine, se deplasează în direcţia axei uşoare; prin aceasta se formează domenii lungi paralele cu axa uşoară (fig. 4a). În al doilea stadiu de remagnetizare aceste domenii lungi se deplasează în direcţia axei grele (fig. 4b) schimbînd starea de magnetizare a păturii.

Fie o pătură cu grosimea D şi cu masa efectivă a peretelui raportată

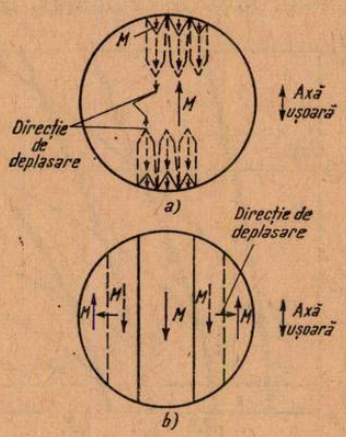


Fig. 4

la unitatea de suprafaţă, m. Notăm cu b lăţimea domeniului lung şi cu h înălţimea penei. Păturii i se ataşează sistemul de coordonate din Fig. 1. Energia cinetică a peretelui va fi :

$$T = \frac{1}{2} m \left[2ID + 2D \sqrt{h^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2} \right] \dot{y}^2 \tag{14}$$

Energia pe unitate de suprafaţă a peretelui este e_w. Lucrul mecanic efectuat împotriva forţelor elastice ale păturii atunci cînd pana înaintează va fi egal cu $\alpha' y$ pe unitate de suprafaţă, deci pentru întreaga pană va fi $\left(\frac{bh}{2} + by\right) D\alpha' y$. În cîmp magnetic energia va fi $-2\vec{H}_s \vec{M}\left(\frac{bh}{2} + by\right) D$. Energia potenţială totală va fi :

$$V = e_w \left[2\sqrt{h^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2} + 2y \right] D + \left(\frac{bh}{2} + by\right) D \left(\alpha' y - 2\vec{H}_s \vec{M} D\right) \tag{15}$$

Am presupus că dimensiunile penei rămîn invariante la creşterea lungimii penei în direcţia y şi că lăţimea b a domeniului lung nu variază în timpul lungirii sale. Lagrangeanul sistemului va fi :

$$\mathbf{L} = T - V \tag{16}$$

Introducînd (14) şi (15) în (16) se obţine :

$$\mathbf{L} = \left[2y + 2\sqrt{(b/2)^2 + h^2} \right] D \left[\frac{1}{2} m\dot{y}^2 - e_w \right] + \left[\frac{bh}{2} + by \right] 2D \left[\vec{H}_s \vec{M} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \alpha' y \right] \tag{17}$$

Funcţia de difuzie are forma :

$$E_D = \left[2\sqrt{h^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2} + 2y \right] D \frac{1}{2} \beta \dot{y}^2 \tag{18}$$

unde β reprezintă o constantă de amortizare care depinde de amortizarea condiţionată de relaxare şi de curenţii turbionari.

Ecuaţia lui Lagrange are forma :

$$\frac{\mathbf{d}}{\mathbf{d}t} \left(\frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \dot{y}} \right) - \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial y} = Q_i \tag{19}$$

unde Q_i reprezintă forţele vîscoase :

$$Q_i = - \frac{\partial E_D}{\partial \dot{y}} \tag{20}$$

Introducînd (20), (18) şi (17) în (19) se obţine ecuaţia de mişcare a peretelui în primul stadiu al remagnetizării :

$$m \left[y + \sqrt{h^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2} \right] \ddot{y} + \frac{m}{2} \dot{y}^2 + \beta \left[y + \sqrt{h^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2} \right] \dot{y} + b\alpha' y + e_w +$$

$$+ \frac{bh}{4} \alpha' = b \vec{H}_s \vec{M} \tag{21}$$

După aplicarea cîmpului de remagentizare H_s, pereţii de domenii încep să se mişte accelerat pînă ce viteza lor devine constantă. Dacă timpul în cursul căruia peretele se mişcă accelerat este mic în comparaţie cu timpul de remagnetizare a păturii, în ecuaţia (21) se poate neglija termenul inerţial.

$$\frac{m}{2} \dot{y}^2 + \beta \left[y + \sqrt{h^2 + (b/2)^2} \right] \dot{y} + \alpha' by + \frac{bh}{4} \alpha' + e_w = b \vec{H}_s \vec{M} \tag{22}$$

Presupunem că H_0 este cîmpul magnetic necesar învingerii tuturor forţelor care împiedică deplasarea peretelui, adică H_0 reprezintă cîmpul maxim pentru care încă $\dot{y} = 0$.

$$\alpha' b y_i + \frac{bh}{4} \alpha' + e_w = b_0 \vec{H} \vec{M} \tag{23}$$

unde y_i reprezintă mărimea lui y pentru care $\dot{y} = 0$.

Introducînd (23) în (22) obţinem :

$$\frac{m}{2}\dot{y}^2 + \beta\left[y + \sqrt{h^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2}\right]\dot{y} - b\,[\vec{H}_s - \vec{H}_0]\,\vec{M} = 0 \qquad (24)$$

Calculăm valoarea medie a lui $\dot{y}$, deci viteza medie a peretelui :

$$\bar{\dot{y}} = \frac{1}{y_0}\int_0^{y_0} \dot{y}\,dy \qquad (25)$$

unde y_0 reprezintă valoarea lui y la sfîrşitul procesului şi poate fi considerat egal cu jumătate din lăţimea păturii dacă h/l este mic.

Durata primului stadiu al procesului de remagnetizare prin deplasare de pereţi are valoarea :

$$\tau_1 = \frac{y_0}{\dot{y}} \qquad (26)$$

După ce primul stadiu s-a terminat începe cel de al doilea stadiu în care domeniile lungi se deplasează progresiv în direcţia axei grele atingînd marginile păturii. Energia potenţială va fi :

$$V = e_w\,Dl + lDx\alpha' x - 2\vec{H}_s\,\vec{M}\;(lDx) \qquad (27)$$

Eenergia cinetică se poate scrie sub forma :

$$T = Dl\left(\frac{1}{2}\,m\dot{x}^2\right) \qquad (28)$$

Lagrangeanul sistemului capătă forma :

$$\mathbf{L} = Dl\left(\frac{1}{2}\,m\dot{x}^2\right) - e_w\,Dl - (lDx)\,\alpha' x + 2\,\vec{H}_s\vec{M}(lDx) \qquad (29)$$

Funcţia de difuzie este în acest caz :

$$E_D = Dl\,\frac{1}{2}\,\beta\dot{x}^2 \qquad (30)$$

astfel că ecuaţia lui Lagrange (19) devine acum :

$$\frac{d}{dt}\,(mDl\dot{x}) + 2lD\alpha' x - 2\,\vec{H}_s\vec{M}\;lD = -\,Dl\;\beta\dot{x} \qquad (31)$$

ceea ce conduce la ecuaţia de mişcare a peretelui :

$$m\ddot{x} + \beta\dot{x} + 2\alpha' x = 2\,\vec{H}_s\vec{M} \qquad (32)$$

Imediat după aplicarea impulsului de cîmp peretele se mişcă uniform accelerat pentru ca după aceasta să se deplaseze uniform. Rezultă că în (32) se poate neglija termenul inerţial.

$$\beta\dot{x} + 2\alpha' x = 2\,\vec{H}_s\vec{M} \qquad (33)$$

Notăm cu $\vec{H}_0$ cîmpul maxim pentru care încă $\dot{x} = 0$. (33) se scrie:

$$\beta\dot{x} - 2(\vec{H}_s - \vec{H}_0)\vec{M} = 0 \tag{34}$$

Durata celui de al doilea stadiu al remagnetizării va fi:

$$\tau_2 = \frac{l - b}{2(\vec{H}_s - \vec{H}_0)\vec{M}} \tag{35}$$

Durata totală a procesului de remagnetizare prin deplasare de pereţi de domenii va fi deci:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \tag{36}$$

Ford /8/ găseşte că viteza peretelui poate fi dată de ecuaţia:

$$v = G(H_s - H_0) \tag{37}$$

unde G este mobilitatea peretelui. Acest rezultat este în concordanţă cu calculele noastre, dacă durata celui de al doilea stadiu este mult mai mare decît al primului. În experienţele lui Ford $G \sim \frac{1}{BD\sigma}$, unde B reprezintă inducţia de saturaţie, iar σ este conductibilitatea electrică. Aceasta arată că în cazul deplasărilor pereţilor de domenii chiar în pături cu grosimea de 700Å predomină mecanismul de pierderi care se datoreşte curenţilor turbionari şi nu cel datorat amortizării.

3. *Remagnetizarea prin rotaţii necoerente.* Pentru cîmpuri de remagnetizare H_s mai mari decît cîmpul de anizotropie H_k, dar nu suficiente pentru a produce remeagnetizarea prin rotaţii coerente, experimentul arată că fenomenele de remagnetizare au loc pe calea rotaţiilor necoerente.

Putem afirma că vectorul local de magnetizare $\vec{M}$ se roteşte cu viteze unghiulare diferite în difieritele puncte ale păturii, astfel că variaţia lui $\vec{M}(\vec{r}, t)$ se descrie prin cu totul alte ecuaţii decît în cazul deplasării de pereţi sau a rotaţiilor coerente.

Apariţia rotaţiilor necoerente trebue să fie legată de distribuţia neomogenităţilor în pătură; dacă pătura este presupusă uniformă, remagnetizarea poate avea loc numai prin rotaţii coerente, deoarece într-o astfel de pătură lipsesc cu desăvîrşire pereţii de domenii şi nu există nici o cauză, dacă eliminăm influenţa defectelor de margine şi de suprafaţă, care să facă ca magnetizarea locală să depindă de coordonate. Există mai multe modele fizice care caută să explice mecanismul rotaţiilor necoerente.

Smith şi Harte /9/ arată că rotaţiile necoerente pot fi explicate într-o bună măsură prin structura „labirint" a păturii. Ei au dovedit pe cale experimentală că după formarea domeniilor de magnetizare nu se observă o deplasare paralelă a pereţilor, ci că remagnetizarea are loc prin lărgirea vîrfului domeniilor iniţiale. În acest caz remagnetizarea are un caracter special deoarece, cu toate că pătura în ansamblul ei este remagnetizată, în nici un domeniu vectorul de magnetizare nu se roteşte cu 180° faţă de poziţia iniţială, apărînd o structură asemănătoare celei labirint; porţiunile remagnetizate se consideră acele regiuni în care vectorul de magne-

tizare este rotit cu un unghi mai mare ca 90° în raport cu axa de uşoară magnetizare. Această configuraţie este foarte instabilă în raport cu variaţiile cîmpurilor aplicate. Se presupune că cauza principală a remagnetizării labirint o constituie variaţia locală a cîmpului de prag, care la rîndul său se datoreşte dispersiei unghiulare şi în amplitudine a anizotropiei uniaxiale. Caracterul distribuţiei domeniilor labirint depinde de interacţiunea magnetostatică între domeniile remagnetizate şi vecinii lor neremagnetizaţi încă. Rezultatele obţinute sînt în concordanţă satisfăcătoare cu experimentul. Pînă în prezent nu există o teorie a fenomenelor de remagnetizare prin rotaţii necorente, existînd doar nişte ecuaţii empirice care dau legătura între cîmpurile aplicate şi inversul timpului de remagnetizare.

BIBLIOGRAFIE

/1/ *R. Grimberg* Rev. Fizi. Chim. ser A, V, (1970)
/2/ *D. O. Smith* J. Appl. Phys. 29, 264 (1958).
/3/ *L. Landau, E. Lifşilz* Physik. Z. Sowjetunion 8, 153 (1935)
/4/ *R. L. Conger, F. C. Essig* Phys. Rev. 104, 915 (1956)
/5/ R. *L. Conger, F. C. Essig* J. Appl. Phys. 28, 855 (1957)
/6/ *D.O.Smith* Phys. Rev. 104. 1280 (1956)
/7/ *W. Döring* Zs. Naturforsch 3a, 384 (1948)
/8/ *N.C. Ford* J. Appl. Phys. 31, 300S (1960)
/9/ D. *O. Smith K. J. Harte* J. Appl. Phys 33, 1399 (1962)

PĂTURILE SUBŢIRI FEROMAGNETICE OBŢINUTE PRIN REDUCERE CHIMICĂ

GHEORGHE CĂLUGĂRU *, Iaşi

Introducere.

Metalele sub formă de *peliculă subţire* prezintă unele proprietăţi particulare, deosebite de cele ale corpului în stare masivă, avînd şi o structură internă mai simplă. O definiţie a noţiunii de *peliculă subţire* ar cuprinde aparent un singur criteriu, şi anume acela al grosimii. Convenţional se poate stabili pentru grosimea acestor pături o limită superioară (de exemplu 10^4 Å). Dacă ne referim la păturile subţiri feromagnetice această definiţie trebuie completată luînd în consideraţie mai multe aspecte caracteristice feromagnetismului.

Proprietăţile fizice şi chimice ale păturilor subţiri sînt determinate şi de modul cum se obţin. Numărul relativ mare de metode dă posibilitatea să se varieze în limite largi condiţiile de formare, deci şi proprietăţile acestor pături. Pentru obţinerea păturilor subţiri se folosesc mai des următoarele metode : a) depunerea prin evaporare în vid a metalului respectiv ; b) pulverizarea catodică ; c) electroliza ; d) descompunerea termică ; e) reducerea chimică.

Dintre toate metodele de obţinere a păturilor subţiri, cea mai intens practicată a fost metoda electrolitică. În ultimii ani o răspîndire largă a

---

* Cercetător ştiinţific principal la Centrul de Cercetări Tehnice şi Fizice.

căpătat metoda de obţinere a păturilor subţiri prin *metoda reducerii chimice*. Această metodă foloseşte în special la obţinerea păturilor subţiri feromagnetice de metale pure sau aliate, pentru studiul proprietăţilor feromagnetice ale acestora.

1. Obţinerea păturilor subţiri feromagnetice pe cale chimică.

A. *Mecanismul reacţiei de reducere chimică.*

Posibilitatea obţinerii pe cale chimică a păturilor de nichel şi cobalt şi a altor aliaje feromagnetice pe suprafeţe metalice şi nemetalice a fost arătată în anul 1947 de către Brener şi Riddel [1]. Metoda se bazează pe proprietatea hipofosfitului de sodiu (NaH_2PO_2) de a descompune sărurile de nichel şi cobalt. Ei au găsit că acest proces are natură catalitică, adică reducerea nichelului sau cobaltului are loc nu pe orice suprafaţă metalică ci numai pe anumite metale care catalizează reacţia. Dintre aceste metale catalizatoare la care procesul începe spontan menţionăm nichelul, cobaltul, paladiul, fierul şi aluminiul.

Mersul integral al reacţiei care se desfăşoară în soluţie de hipofosfit care conţine o sare de nichel, poate fi reprezentat cu următoarele ecuaţii simultane :

$$NiCl_2 + NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow Ni + NaH_2PO_3 + 2HCl \qquad (I)$$

$$NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow NaH_2PO_3 + H_2 \qquad (II)$$

Apariţia acidului clorhidric modifică pH-ul soluţiei şi totodată se degajă hidrogen.

O încercare de a studia mecanismul procesului de reducere a sării de nichel cu hipofosfit de sodiu a fost făcută de W. Machu şi S. El. Gendi. După părerea lor în soluţie alcalină, mersul reacţiei ar fi reprezentat prin următoarea schemă :

$$Ni^{2+} + M = Ni^{+} + M^{+} \qquad (1)$$

$$2Ni^{+} = Ni + Ni^{2+} \qquad (2)$$

$$OH^{-} + M^{+} = OH + M \qquad (3)$$

$$H_2PO_2^{-} + 2OH = H_2PO_3^{-} + H_2O \qquad (4)$$

Stadiul iniţial al procesului constă în trecerea electronilor de la metalul ce catalizează reacţia (M) la ionii de nichel, cu transformarea lor în ioni monovalenţi (1). În continuare reacţia (2) duce la formarea nichelului metalic. Prin intermediul ionilor de hidroxil, M^{+} se transformă din nou în metal catalizator (3). Radicalul OH se reduce cu ajutorul hipofosfitului (4). Mersul sumar al procesului este dat de reacţia:

$$Ni^{+2} + H_2PO_2^{-} + 2OH^{-} = Ni + H_2PO_3^{-} + H_2O \qquad (5)$$

În cadrul aceluiaşi mecanism, reacţia sumară de reducere a nichelului în mediu acid este reprezentată prin următoarea ecuaţie :

$$H_2PO_2^{-} + Ni^{2+} + H_2O \rightarrow H_2PO_3^{-} + Ni + 2H^{+} \qquad (6)$$

Pentru a avea loc aceste reacţii este absolut necesară o suprafaţă metalică în calitate de purtător de electroni.

Un alt mecanism al reacţiei în care rolul principal îl au atomii de hidrogen a fost propus de Gorbunova şi Nichiforova. După aceşti autori, primul stadiu al procesului este descompunerea catalitică a hipofosfitului în apă cu formarea atomilor de hidrogen, după formula :

$$NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow NaH_2PO_3 + 2H. \quad (7)$$

In urma interacţiunii atomilor de hidrogen care apar pe suprafaţă, cu ionii de nichel, se formează nichelul metalic :

$$Ni^{2+} + 2H \rightarrow Ni + 2H^+ \quad (8)$$

Pe de altă parte :

$$NaH_2PO_3 + H_2O \rightarrow NaOH + H_3PO_3 \quad (9)$$

$$NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow NaOH + H_3PO_2 \quad (10)$$

Acidul hipofosforos şi cel fosforos sînt reduşi de hidrogenul atomic, formîndu-se fosfor elementar :

$$H_3PO_3 + 3H \rightarrow P + 3H_2O \quad (11)$$

$$H_3PO_2 + H \rightarrow P + 2H_2O \quad (12)$$

Fosforul (P) se depune pe suprafaţa metalică împreună cu nichelul. Într-adevăr analizele chimice ale păturilor obţinute prin acest procedeu indică prezenţa fosforului în pătură, într-un procent ce depinde de compoziţia soluţiei şi condiţiile de obţinere.

Spre deosebire de procesul de nichelare chimică, reducerea cobaltului este posibilă numai în mediu alcalin. Depunerea cobaltului pe suprafeţe metalice are loc în urma reducerii sării de cobalt cu ajutorul hipofosfitului, analog cu nichelarea. Dintr-o soluţie de sulfat de cobalt, se eliberează cobaltul metalic conform reacţiei :

$$CoSO_4 + NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow Co + NaH_2PO_3 + SO_4H_2 \quad (13)$$

Ca şi la nichel reacţia pate fi considerată şi în felul următor :

$$NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow NaH_2PO_3 + 2H \quad (14)$$

$$Co^{+2} + 2H \rightarrow Co + 2H^+ \quad (15)$$

Pe de altă parte :

$$NaH_2PO_3 + H_2O \rightarrow NaOH + H_3PO_3 \quad (16)$$

$$NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow NaOH + H_3PO_2 \quad (17)$$

Fosforul apare după reacţiile :

$$H_3PO_3 + 3H \rightarrow P + 3H_2O \quad (18)$$

$$H_3PO_2 + H \rightarrow P + 2H_2O. \quad (19)$$

În general păturile depuse chimic conţin fosfor.

Procesul de reducere chimică cu ajutorul hipofosfitului de sodiu are următoarele particularităţi : procesul este de natură catalitică, prezintă o mare sensibilitate la adaosuri, produsul ce se formează ca rezultat al acţiunii hipofosfitului asupra sării de nichel sau cobalt reprezintă o depunere (pătură ce conţine nichel sau cobalt, precum şi un conţinut de fosfor).

Asupra formei în care se găseşte fosforul în pătură, unii autori [2, 3] presupun, în cazul reducerii cobaltului, că fosforul se găseşte sub forma de Co_2P în timp ce alţi autori [4], din măsurători magnetice asupra păturilor, au tras concluzia că poate fi şi în stare liberă.

B. Pregătirea suportului pentru depunere. Activarea.

Cum am mai menţionat procesul de reducere a sărurilor de nichel, respectiv cobalt, începe spontan numai la unele metale : Ni, Co, Pd, Fe, Al. Un suport de o formă oarecare din unul din aceste metale introdus într-o soluţie de nichelare sau cobaltare va cataliza procesul de reducere chimică şi suportul se va acoperi cu o pătură de Ni sau Co cu un anumit conţinut de fosfor. Acoperirea cu nichel sau cobalt se poate întîlni şi la alte metale (cupru, platina, etc.) care nu fac parte din seria metalelor catalizatoare, şi deci la care procesul nu începe spontan, dacă aceste metale se aduc în contact — permanent sau numai pentru un timp scurt,—cu unul din metalele catalizatoare. În vasul cu soluţie se introduce suportul S pentru depunere (fig. 1). În contact cu suportul (cupru, platină, etc.) este pus un fir de metal catalizator din seria metalelor arătate mai sus. În urma contactului, pe suprfaţa de acoperire se formează un strat de nichel sau cobalt care continuă singur procesul mai departe.

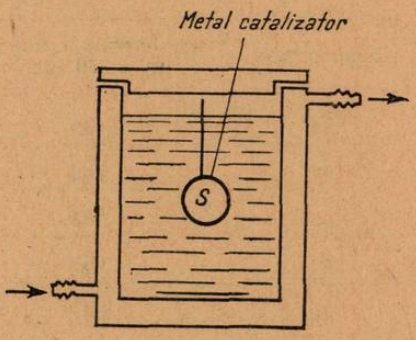


Fig. 1. Vasul termostat pentru depunerea păturilor prin reducere chimică.

Brenner şi Riddel au mai propus o metodă care se referă la prinderea pe suprafaţa metalelor neactive, ca cuprul şi platina, a metalelor catalitic active. Aceasta se realizează prin curăţirea suportului cu o soluţie care conţine $SnCl_2$ şi HCl (30g $SnCl_2$. $2H_2O$ + 50ml HCl concentrat + 1000 ml. apă) după care se tratează într-o soluţie de $PdCl_2$ şi HCl (0,02 g/l clorură de paladiu şi 20ml/l acid clorhidric concentrat). Timpul tratamentului în soluţia de paladiu depinde de temperatura ei şi de structura suprafeţii. Grosimea paladiului prins pe suport, corespunzătoare unui strat monomolecular (2.10^{-8} cm), este suficientă ca să înceapă procesul de reducere a metalului.

Trebuie menţionat că la unele metale nu se obţine acoperirea cu nichel sau cobalt prin folosirea acestor metode. Printre aceste metale sînt : plumbul, cadmiul, zincul, staniul, bismutul şi stibiul.

O caracteristică importantă a acestei metode este că păturile feromagnetice pot fi depuse şi pe suporturi nemetalice ca : produse ceramice, masă plastică, bachelită, marmoră, stică, polietilenă, etc. Activarea suportului nemetalic se face prin tratarea acestuia cu aceeaşi soluţie de clorură de paladiu. În literatura de specialitate reţetele soluţiilor de cobaltare şi

nichelare sînt foarte variate. Dăm mai jos o reţetă de cobaltare şi una de nichelare cu numărul cel mai mic de componenţi:

I. Pentru păturile de Co: 50 g/l $CoSO_4 . 7H_2O$, 100 g/l $NaH_2PO_2 . H_2O$ şi 80 g/l citrat de sodiu ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) în soluţie apoasă (pH-ul soluţiei este adus la valoarea de 9,5 cu amoniac, temperatura soluţiei aproximativ 90°C.)

II. Pentru păturile de Ni: 30g/l $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 10g/l $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ şi 10g/l acetat de sodiu (pH = 6, temperatura soluţiei 90°C).

Influenţa temperaturii băii de depunere. După prelucrarea corespunzătoare a suportului acesta se introduce în baia de depunere. Depunerea nu are loc la orice temperatură, aceasta fiind unul din factorii de bază, care determină viteza procesului, deoarece reacţia este endotermă. La temperaturi joase procesul nu are loc. În ceea ce priveşte depunerea chimică a nichelului şi cobaltului, aceasta devine simţitoare începînd de la 50°C. Prin mărirea temperaturii viteza procesului creşte destul de repede.

În tabelul 1 este arătată viteza de depunere a nichelului in soluţie bazică (după Brenner şi Riddell). Moradzadeh [5] observă o puternică dependenţă a grosimii păturii de temperatură băii şi la păturile de cobalt. Relaţia dintre temperatura băii şi grosimea păturii este ilustrată în figura 2.

Tabelul 1

Temperatura	Viteza formare a acoperirii în μ /30 min
54	0,39
68	0,96
78	1,63
87	2,4
92	2,8

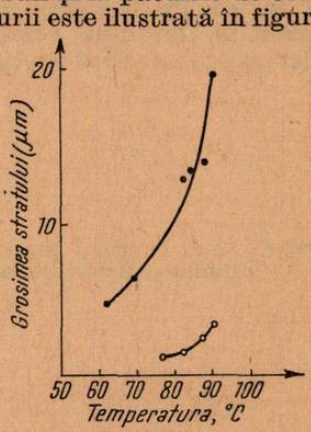


Fig. 2. Grosimea păturilor de Co—P funcţie de temperatură; timp de depunere 5 minute; ○, pH = 7,45; ● pH = 8,02.

Influenţa pH-lui băii. O influenţă mare în procesul de depunere o are pH-ul soluţiei. Depunerea nichelului are loc pentru valori ale pH-ului mai mari ca 3. La creşterea pH-lui pînă în apropierea lui 7, viteza de depunere a nichelului se măreşte (fig. 3) În cazul depunerilor de cobalt, care au loc numai în mediu bazic (pH 7) viteza de depunere creşte pînă la o limită aşa cum se vede în figura 4.

Influenţa concentraţiei hipofosfitului de sodiu. Hipofosfitul de sodiu este un component esenţial al băii prin aceea că el reduce ionul de nichel, respectiv, cobalt, la nichel, respectiv cobalt metalic. Gorbunova şi Nichiforova au observat o dependenţă a vitezei de depunere de concentraţia hipofosfitului ca în figura 5. La păturile de cobalt, Moradzadeh găseşte o dependenţă de forma din figura 6. Judge şi colaboratorii au arătat că concentraţia ionilor de hipofosfit influenţează şi conţinutul de fosfor din strat (fig.7)

Influenţa timpului de depunere. Grosimea păturilor depinde aproape liniar de timpul de depunere aşa cum se vede din figura 8 pentru păturile de cobalt.

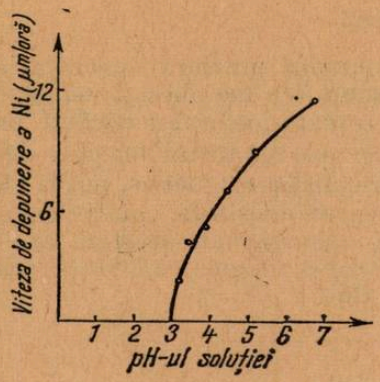


Fig. 3. Viteza de depunere a Ni—P funcție de pH-ul soluției.

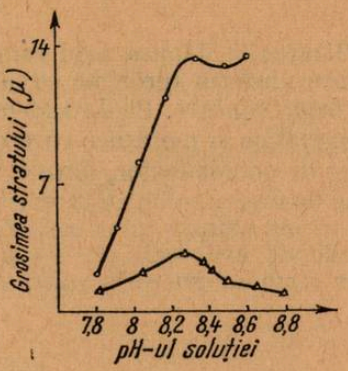


Fig. 4. Grosimea păturilor de Co—P funcție de pH-ul soluției pentru diferiți timpi de depunere. o 10 min. ; Δ2 min. Temp. 75°C.

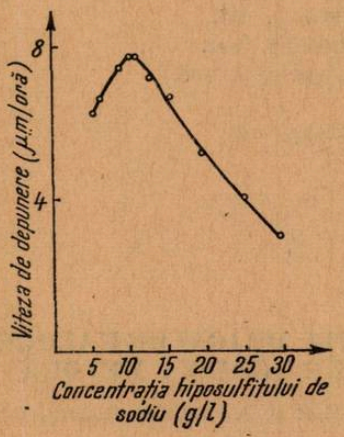


Fig. 5. Influența hipofosfitului de sodiu asupra vitezei de formare a păturilorde Ni—P.

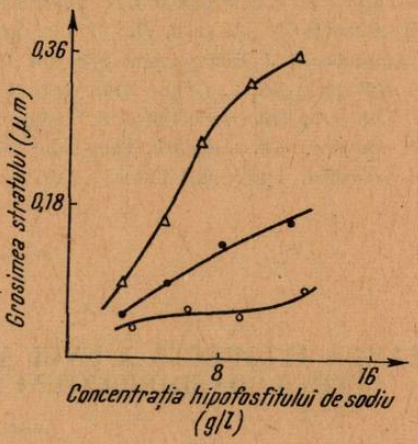


Fig.6. Grosimea păturilor de Co—P funcție de hipofosfitul de sodiu. pH-ul :Δ8,5 ; •8,13 ; o7,78. Timp de depunere 5 min.

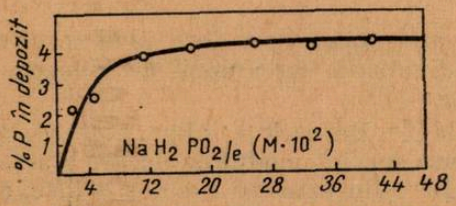


Fig. 7. Dependența procentului de fosfor în pătură de concentrația hipofosfitului de sodiu.

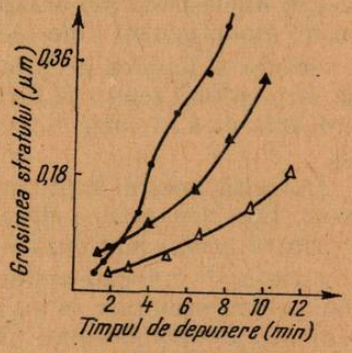


Fig. 8. Grosimea păturilor de Co—P în funcție de timpul de depunere. Temperatura băii 75° C ; pH= •8,42 ; ▲8,37 ; Δ8,20.

Concluzii

Straturile depuse prin reducere chimică prezintă avantajul că pot fi depuse uniform (grosime egală) pe suprafeţe metalice şi nemetalice de forme întortocheate. Pe de altă parte, prezenţa fosforului conferă proprietăţi magnetice şi mecanice care diferă de cele ale metalului pur. Deoarece păturile de cobalt-fosfor, datorită proprietăţilor magnetice, pot fi utilizate la benzi de magnetofon cu înregistrări de mare densitate, vom reveni într-un viitor articol asupra unor caracteristici magnetice ale acestora ca : caracteristicile de histerezis [2—6] şi anizotropia magnetică indusă prin tratament termomagnetic a păturilor de Co—P [7, 9].

BIBLIOGRAFIE

1. *A. Brenner* şi *G. Riddell*, J. Res, Natl. Bur. Std., 39 (1947) p. 385.
2. *J. S. Judge, J. R. Morrison* şi *D. E. Speliotis*, J. Electrochem. Soc., 113, (1966), p. 547
3. *D.E. Speliotis, J. S. Judge* şi *J.R. Morrison*, J. Appl. Phys., 37 (1966), p. 1158.
4. *I.D. Bursc* şi *Gh. Călugăru*, Thin Solid Films, 3, (1969), p. R5.
5. *J. Moradzadeh*, J. Electrochem. Soc. vol. 112, 9, (1965) p. 891.
6. *Gh. Călugăru, M. L. Craus*, Thin Solid Films, 5, (1970) p. R35.
7. *Gh. Călugăru*, Thin Solid Films, 3. (1969) p. R27.
8. *I.D. Bursuc* şi *Gh. Călugăru*, Thin Solid Films 5(1970) p. 105.
9. *Gh. Călugăru*, Thin Solid Films 5, (1970) p. 365.

DOZAREA INDIRECTĂ A UNUI AMESTEC DE IONI DE HALOGENI ŞI CÎTEVA CONSIDERAŢIUNI DESPRE ACEASTĂ METODĂ

Asist. *DĂNIŞOR C. NICOLAE*, Bucureşti *

În prezenta lucrare se reia sub alte aspecte metoda dozării indirecte, pentru elementele cu proprietăţi foarte asemănătoare, şi totodată se aprofundează unele părţi ale acesteia. Se dau apoi două aplicaţii practice ale macestei etode pentru amestecuri a cîte doi ioni de halogen.

Se ştie că ionii cu proprietăţi asemănătoare pentru a fi dozaţi trebuie să fie în prealabil separaţi, deoarece interferă unii cu alţii. Operaţia de separare, mai ales în cazul acesta, este greoaie, imperfectă şi cere suficient timp.

Datorită acestui fapt au fost preocupări în a doza ionii respectivi indirect, fără separare şi dozare individuală, iar anionii de halogeni au fost printre primii ioni dozaţi indirect [1]

Astfel au fost dozate amestecurile Cl^-, Br^- ; Cl^-, I^- ; Br^-, I^- şi Cl^-, Br^-, I^-, iar pentru orientare se va prezenta succint modul de dozare a acestor amestecuri. Pentru dozarea Cl^- şi Br^- din amestec s-a dozat întîi, prin precipitare cu $AgNO_3$, suma $AgCl + AgBr = p$. După aceasta cu un curent

---

* Universitatea Buc. Facultatea de Chimie.

de clor s-a scos bromul din AgBr, cîntărindu-se din nou precipitatul AgCl + AgCl (din AgBr) = q.

Sistemul rezultat este :

$$1.\ x + y = p$$

$$2.\ x + my = q$$

unde $m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgBr}} = 0{,}76326$. De aci rezultă $(\text{AgBr})y = 4{,}22241\ (p - q)$ şi $(\text{AgCl})x = p - y$.

În mod analog s-a dozat amestecul de Cl^- şi I^-, unde bineînţeles clorul scoate iodul din AgI, iar m va avea altă valoare (0,61048).

La dozarea amestecului Br^- şi I^-, după obţinerea precipitatelor AgBr+AgI (p grame) cu $AgNO_3$, se scoate din combinaţii cu un curent de clor, atît bromul cît şi iodul, iar sistemul rezultat este puţin diferit :

$$\text{AgBr}\quad \text{AgI}$$

$$1.\ x + y = p$$

$$2.\ mx + ny = q$$

unde $m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgI}} = 0{,}61048$ şi $n = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgBr}} = 0{,}76326$; $(\text{AgI})x = 4{,}9958q - 6{,}5453\ q$ şi $(\text{AgCl})y = p - x$.

Dozarea unui amestec de Cl^-, Br^-, I^-.

Într-o parte din amestec se dozează halogenurile de argint (AgCl+AgBr + AgI = P). Prin transformarea lor în cloruri se obţin Q grame precipitat. Anionii de iod se dozează separat cu clorură de paladiu (t grame). Prin înmulţirea lui t cu 1,3025 se transformă iodura de paladiu în iodură de argint (p grame). De asemenea prin înmulţirea lui t cu 0,7951 iodura de paladiu se transformă în clorură de argint (q grame). Scăzînd din P pe p se obţine suma AgCl + AgCl (provenită din AgBr), sistemul devine :

$$\text{AgCl}\quad \text{AgBr}$$

$$1.\ x + y = P - p$$

$$2.\ x + my = Q - q$$

cu $(\text{AgBr})y = 4{,}2240\ (P - p) - (Q - q)$ şi $(\text{AgCl})x = (P - p) - y$

În locul dozării iodului sub formă de iodură de paladiu, într-o altă porţiune de amestec se elimină iodul cu acid azotos (metoda Gooch) după care se dozează restul sub formă de AgCl + AgBr şi apoi se transformă în cloruri. Calculele sînt analoage metodei precedente.

O variantă a metodei de mai sus [2, 3, 4] pleacă de la un amestec cîntărit (a grame) de halogenuri ca de exemplu un amestec de NaCl, KCl. Prin tratare cu $AgNO_3$ se formează b grame AgCl. Sistemul rezultat este :

$$\text{NaCl}\quad \text{KCl}$$

$$x + y = a$$

$$\text{AgCl}\quad \text{AgCl}$$

$$\alpha x + \beta y = b$$

unde:

$$\alpha = \frac{AgCl}{NaCl} \text{ şi } \beta = \frac{AgCl}{KCl}; x = b\frac{1}{\alpha - \beta} - a\frac{\beta}{\alpha - \beta};$$

$$y = a\frac{\alpha}{\alpha - \beta} - b\frac{1}{\alpha - \beta}$$

Amestecul Cl^-, Br^-, I^- a mai fost dozat indirect [5] într-o altă variantă. S-a determinat suma halogenurilor de argint prin tratarea amestecului cu $AgNO_3$. Un alt amestec egal de halogenuri proaspăt obţinut a fost tratat cu $K_2Cr_2O_7$ şi H_2SO_4 care oxidează I^- din Ag^+ la IO_3^- şi pune în libertate clorul şi bromul ce părăsesc sistemul. Anionul IO_3^- este redus cu sulfit. Se formează din nou AgI ce se cîntăreşte. Cationii de argint din soluţie care în prealabil fixează Cl^- şi Br^-, îndepărtaţi din sistem sub formă de clor şi brom, aşa cum s-a spus, sînt fixaţi sub formă de iodură de argint. Din sistemul rezultat se determină concentraţiile respective. De remarcat este aici faptul că anionii I^- sînt într-un fel sau altul determinaţi direct, determinarea indirectă fiind practic a ionilor Cl^- şi Br^-

Frecvent se sintetizează combinaţii complexe de forma $[EX_nX'_m]^{2-}$ unde X şi X' sînt anionii de halogeni. Valorile apropiate ale lui m şi n şi diferenţa mare între masele atomice ale halogenilor ne-au determinat în a duce mai departe metodele de dozare indirectă. Întrucît dozările respective se fac în scopul stabilirii formulei combinaţiei respective, s-a ales ca necunoscută numărul de echivalenţi gram sau de atomi gram şi nu cantitatea în grame din anionii respectivi, aşa cum s-a făcut pînă în prezent, dearece pentru stabilirea unei formule chimice este necesar să se cunoască numărul de atomi gram din elementele respective. În plus, aşa cum se va vedea sistemele devin intuitive, deoarece li se dă o reprezentare grafică, imprimîndu-se ideea că unor sisteme algebrice, în chimie, li se pot preciza mai profund semnficaţiile, prin reprezentări grafice şi rezolvarea lor grafică.

Despre dozarea unui amestec de doi ioni (X^-, Y^-)

Cei doi ioni din amestec sînt caracterizaţi prin numărul de echivalenţi gram x şi respectiv y şi prin P şi Q valorile echivalenţilor chimici corespunzători.

Se consideră numărul de echivalenţi gram şi valoarea echivalenţilor gram implicit şi nu numărul de atomi gram deoarece în felul acesta este posibilă o generalizare a dozărilor indirecte a amestecurilor de ioni indiferent de sarcina (valenţa) lor, iar rezolvarea sistemelor algebric şi grafic este mai uşoară.

Se tratează amestecul de ioni de halogeni cu m echivalenţi gram de Ag^+. Din aceştia a echivalenţi gram sînt fixaţi sub formă de halogenuri Numărul de echivalenţi gram nefixaţi sînt determinaţi în filtrat volumetric sau gravimetric. Numărul de echivalenţi gram fixaţi rezultă din diferenţa dintre numărul de echivalenţi gram adăugaţi şi numărul de echivalenţi gram nefixaţi şi dozaţi în filtrat ($a = m - n$).

Din cele g_p grame de halogenuri de argint se scade greutatea argintului inclus g_{Ag} şi se găseşte suma ceir doi ioni de halogen $g(g = g_p - g_{Ag})$.

Valoarea lui g_{Ag} se găseşte prin înmulţirea numărului de echivalenţi gram de Ag cu valoarea echivalentului gram de Ag ($g_{Ag} = aE_{Ag}$).

Cu datele de mai sus se poate scrie un sistem de două ecuaţii cu două necunoscute:

$$x + y = a$$

$$Px + Qy = g$$

Din rezolvarea acestui sistem rezultă:

$$x = \frac{aQ - g}{Q - P};\ g_x = \frac{aQ - g}{Q - P}P;\quad y = \frac{g - aP}{Q - P};\ g_y = \frac{g - aP}{Q - P}Q$$

Din motive didactice ecuaţia a doua a sistemului s-a scris în felul arătat mai sus. Acest mod de scriere, de considerare a lui g, simplifică rezolvarea grafică a diferitelor sisteme aşa cum se va vedea ulterior. Altcumva ecuaţia a doua se scrie $P'x + Q'y = g_p$, unde P' şi Q' sînt valorile echivalenţilor gram ai celor două halogenuri de argint. Prin considerarea sistemului:

$$x + y = a$$

$$P'x + Q'y = g_p$$

se evită unele operaţii aritmetice de înmulţire şi respectiv de scădere, mai sus amintite (aEg şi $g_p - aEg$). Aceleaşi valori pentru x şi y se obţin, se înţelege, şi în acest caz:

$$x = \frac{aQ' - g_p}{Q' - P'};\qquad y = \frac{g_p - aP'}{Q' - P'}$$

Experimental autorul a luat toate amestecurile posibile (tabelul I) formate din cîte doi ioni de halogen ($C_3^2 = 3$). Unul din ioni a fost luat în concentraţie de 2, 3, 4 şi 5 ori mai mare decît ionul partener. Acest raport de concentraţii a fost luat plecînd de la ideea că în combinaţii complexe de tipul $[EX_nX'_m]^{q-}$, m, de exemplu. poate fi de la 1—5 ori mai mare decît n. Concentraţia soluţiilor de KSCN şi $AgNO_3$ a fost exprimată în număr de echivalenţi gram existenţi într-un cm^3 de soluţie.

Ţinînd cont de cele precizate de literatura de specialitate [2] autorul a mai dozat amestecurile de cîte doi ioni de halogeni, gravimetric, transformînd cantităţi egale de amestec în halogenuri de argint şi halogenuri mercuroase, prin precipitare cu Ag^+ şi Hg_2^{+2} respectiv [tabelul II)

Sistemul rezultat, scris în general, este:

$$1.\ Px + Qy = g$$

$$2.\ P'x + Q'y = g'$$

unde P şi Q sînt valorile celor doi echivalenţi gram ai celor două halogenuri de argint, iar P' şi Q' valorile celor doi echivalenţi gram ai celor două halo-

Tabelul I

Tabel cu datele experimentale pentru amestecul Br^-, I^-

Numărul amestecului	Numărul de echivalenţi gram luaţi		Numărul de echivalenţi gram de Ag^+ adăugaţi	Numărul de echivalenţi gram de Ag^+ nefixaţi	Numărul de echivalent gram de Ag^+ fixaţi	Cantitasa de AgBr + AgI cîntărită în grame	Numărul de echivalenţi gram conform relaţiei $x = \frac{a-Qg}{Q'-P'}$	Numărul de echivalenţi gram conform relaţiei $y = \frac{g-aP'}{Q'-P'}$
	Br^-	I^-						
1	0,0001	0,0001	0,0005	0,000302	0,000198	0,0420	0,000935	0,0001075
	100.10^{-6}	100.10^{-6}	500.10^{-6}	302.10^{-6}	198.10^{-6}			
2	100.10^{-6}	200.10^{-6}	500.10^{-6}	297.10^{-6}	297.10^{-6}	0,0420	$93,5.10^{-6}$	$107,5.10^{-6}$
3	100.10^{-6}	300.10^{-6}	600.10^{-6}	203.10^{-6}	397.10^{-6}	0,0653	$94,5.10^{-6}$	$205,5.10^{-6}$
4	100.10^{-6}	400.10^{-6}	800.10^{-6}	301.10^{-6}	499.10^{-6}	0,988	$95,3.10^{-6}$	$304,7.10^{-6}$
5	100.10^{-6}	500.10^{-6}	100.10^{-6}	401.10^{-6}	599.10^{-6}	0,1122	$105,5.10^{-6}$	$394,7.10^{-6}$
6	200.10^{-6}	100.10^{-6}	600.10^{-6}	303.10^{-6}	297.10^{-6}	0,1358	$104,3.10^{-6}$	$495,7 \cdot 10^{-6}$
7	300.10^{-6}	100.10^{-6}	800.10^{-6}	402.10^{-6}	398.10^{-6}	0,0605	$196,4.10^{-6}$	$103,6.10^{-6}$
8	400.10^{-6}	100.10^{-6}	1000.10^{-6}	503.10^{-6}	497.10^{-6}	0,0793	$300,1.10^{-6}$	$97,02.10^{-6}$
9	500.10^{-6}	100.10^{-6}	1200.10^{-6}	601.10^{-6}	599.10^{-6}	0,0981	$395,3.10^{-6}$	$101,2.10^{-6}$
10	200.10^{-6}	300.10^{-6}	1000.10^{-6}	502.10^{-6}	498.10^{-6}	0,1168	$506,4.10^{-6}$	$91,5.10^{-6}$
11	200.10^{-6}	400.10^{-6}	1200.10^{-6}	602.10^{-6}	598.10^{-6}	0,1075	$200,1.10^{-6}$	$297.9.10^{-6}$
12	300.10^{-6}	200.10^{-6}	100.10^{-6}	503.10^{-6}	497.10^{-6}	0,1210	$185,1.10^{-6}$	$412,7.10^{-6}$
13	400.10^{-6}	200.10^{-6}	1200.10^{-6}	602.10^{-6}	598.10^{-6}	0,1028	$295,5.10^{-6}$	$201,3.10^{-6}$
						0,1216	400.10^{-6}	$197,9.10^{-6}$

genuri mercuroase. De aici rezultă numărul de echivalenţi gram (atomi gram) ai celor doi halogeni :

$$x = \frac{\begin{vmatrix} g & Q \\ g' & Q' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} P & Q \\ P' & Q' \end{vmatrix}} = \frac{gQ' - g'Q}{PQ' - P'Q} \; ; \; y = \frac{\begin{vmatrix} P & g \\ P' & g' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} P & Q \\ P' & Q' \end{vmatrix}} = \frac{Pg' - P'g}{PQ' - P'Q}$$

Precipitările au fost efectuate prin adăugarea în porţiuni mici a amestecului peste o soluţie de circa zece ori mai concentrată de $AgNO_3$ şi respectiv $Hg_2(NO_3)_2$. În felul acesta se realizează precipitare completă, iar în cazul precipitării Hg_2I_2 se evită reacţia de disproporţionare ce ar avea loc în condiţiile în care ar fi un exces relativ de I^-; adică dacă s-ar adăuga Hg_2^{2+} peste amestec ($Hg_2^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2 + Hg$). În plus este necesar ca în soluţie să fie numai Hg_2^{2+}, deoarece este posibil ca eventualii ioni mercurici Hg^{2+} să fixeze anioni Cl^- sau Br^- sub formă de $HgCl_2$ sau $HgBr_2$, care au un grad de disociere foarte mic şi în plus sînt şi solubile. Eroarea pentru I^- este mai mică deoarece se formează HgI_2 în loc de Hg_2I_2, care este un precipitat.

Pentru aceasta este necesar adăugarea peste solutia de $Hg(NO_3)_2$ de NaH_2PO_2 cu un puternic caracter reducător. Se pipetează soluţie de NaH_2PO_2 (12 g. sare la 100 g. apă) pînă la apariţia unui precipitat alb. Se încălzeşte pentru a se asigura reducerea $2Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+}$. Acest fapt se poate observa prin tenta gri ce o capătă precipitatul prin reducerea mai avansată $Hg^{2+} \rightarrow 2Hg^0$, cu apariţia mercurului metalic fin divizat. Se răceşte soluţia, se filtrează şi apoi se adaugă în picături soluţia ce conţine cei doi ioni de halogeni. În cazul halogenurilor mercuroase filtrarea se poate face imediat, deoarece nu există starea coloidală întîlnită la halogenurile de argint. Uscarea precipitatului se face în etuvă la 105°C, timp de cel mult 30 minute. Constanţa creuzetelor prin încălziri repetate nu se poate urmări ca la halogenurile de Ag, deoarece precipitatele sînt volatile, în special Hg_2I_2, care prezintă un grad de legătură covalent mai mare datorită deformabilităţii mai mari a ionilor de iod. Respectarea condiţiilor de mai sus permite dozarea ionilor halogeni şi sub formă de Hg_2H_2 cu volatilitate mai mare.

Ţinînd cont de cele prezentate în literatura de specialitate rezultă că se poate doza indirect amestecul a trei halogeni prin stabilirea unui sistem de trei ecuaţii cu trei necunoscute rezultate din trei date experimentale prin care s-ar preciza: 1. Suma halogenurilor de potasiu. 2. Suma halogenurilor de argint şi 3. Suma halogenurilor mercuroase.

Sistemul rezultat conform literaturii de specialitate [3] este

$$1.\; x + y + z = q_1$$

$$2.\; \frac{AgCl}{KCl}\, x + \frac{AgBr}{KBr}\, y + \frac{AgI}{KI}\, z = q_2$$

$$3.\; \frac{Hg_2Cl_2}{KCl}\, x + \frac{Hg_2Br_2}{KBr}\, y + \frac{Hg_2I_2}{KI}\, z = q_3$$

unde x, y, z reprezintă grame de KCl, KBr, şi respectiv KI din care este format amestecul; iar rapoartele de tipul $\frac{AgCl}{KCl}$ etc. sînt factorii de

Tabel II

Dozarea amestecurilor binare de ioni de halogeni prin transformarea a cantităţi egale din aceste ametecuri în halogenuri de argint şi halogenuri mercuroase

x y	Numărul de echivalenţi gram a celor doi ioni		Cantitatea în grame a amestecului celor două halogenuri de argint AgX în grame	Cantitatea în grame a amestecului celor două halogenuri mercuroase Hg_2X_2 în grame	Numărul de echivalenţi gram calculaţi cu ajutorul ceor două formule $x = \frac{gQ - g'Q}{PQ' - P'Q'}$ $y = \frac{Pg' - P'a}{PQ' - P'Q}$	
	x	y				
Cl⁻ Br⁻	100.10^{-6}	100.10^{-6}	0,0328	0,0511	97.10^{-6}	102.10^{-6}
	100.10^{-6}	200.10^{-6}	0,0514	0,0790	93.10^{-6}	205.10^{-6}
	100.10^{-6}	300.10^{-6}	0,0701	0,1070	$93,1.10^{-6}$	$303,5.10^{-6}$
	200.10^{-6}	100.10^{-6}	0,0471	0,0747	191.10^{-6}	$101,7.10^{-6}$
	300.10^{-6}	100.10^{-6}	0,0613	0,0982	290.10^{-6}	103.10^{-6}
Cl⁻ I⁻	100.10^{-6}	100.10^{-6}	0,3475	0,0558	93.10^{-6}	$92,5.10^{-6}$
	100.10^{-6}	200.10^{-6}	0,0608	0,0884	$95,2.10^{-6}$	202.10^{-6}
	100.10^{-6}	300.10^{-6}	0,0843	0,1211	$91,2.10^{-6}$	315.10^{-6}
	200.10^{-6}	100.10^{-6}	0,0518	0,0792	189.10^{-6}	108.10^{-6}
	300.10^{-6}	100.10^{-6}	0,0661	0,1030	$300,6.10^{-6}$	$102,7.10^{-6}$
Br⁻ I⁻	100.10^{-6}	100.10^{-6}	0,0420	0,0602	90.10^{-6}	110.10^{-6}
	100.10^{-6}	200.10^{-6}	0,0653	0,0934	$102,8.10^{-6}$	$194,5.10^{-6}$
	100.10^{-6}	300.10^{-6}	0,0888	0,1256	$93,3.10^{-6}$	$299,3.10^{-6}$
	200.10^{-6}	100.10^{-6}	0,0605	0,0882	214.10^{-6}	$95,9.10^{-6}$
	300.10^{-6}	100.10^{-6}	0,0793	0,1163	314.10^{-6}	$93,1.10^{-6}$

transformare respectivi. Cartea amintită [3] prevede ca fiind rezolvabil acest sistem, care de altfel nu este rezolvabil, nu prezintă soluţii unice definite. Nu se găseşte nici o specificaţie — despre acest fapt, care de altfel este prevăzut în revistele de specialitate [4].

Autorul ajuns la aceeaşi concluzie, fără să ştie de precizarea făcută în literatură [4] pe un sistem considerat în altă manieră, luîndu-se ca necunoscute numărul de echivalenţi chimici ai celor trei ioni de halogeni existenţi în amestec, necunoscute ce se înmulţesc cu valorile echivalenţilor respectivi. Aşa cum se va vedea, considerarea sistemului în acest mod, a permis să se dea o explicare intuitivă a acestui fapt. Sistemul rezultat în urma acestor consideraţiuni este:

$$1.\ \underset{KCl}{E\,x} + \underset{KBr}{E\,y} + \underset{KI}{E\,z} = q_1$$

$$2.\ \underset{AgCl}{E\,x} + \underset{AgBr}{E\,y} + \underset{AgI}{E\,z} = q_2$$

$$3.\ \underset{Hg_2Cl_2}{E\,x} + \underset{Hg_2Br_2}{E\,y} + \underset{Hg_2I_2}{E\,z} = q_3$$

Valorile echivalenţilor halogenurilor de argint şi a halogenurilor mercuroase se pot scrie în funcţie de valorile echivalenţilor halogenurilor de potasiu :

$$E_{AgCl} = E_{KCl} + q\,;\quad E_{AgBr} = E_{KBr} + q\ ;\quad E_{AgI} = E_{KI} + q$$

$$E_{Hg_2Cl_2} = E_{KCl} + q'\,;\ E_{Hg_2Br_2} = E_{KBr} + q'\,;\ E_{Hg_2I_2} = E_{KI} + q'$$

Pentru a se înţelege mai bine acest fapt se vor da şi reprezentările grafice simbolizînd prin aria unor dreptunghiuri, valorile în grame a echivalenţilor respectivi.

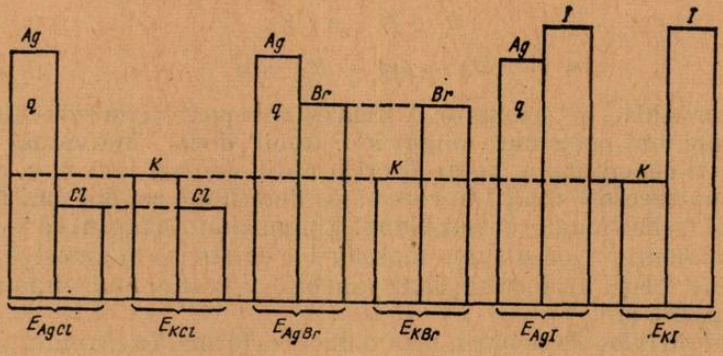


Fig .1

Aceste dreptunghiuri sînt aşezate vertical, cu latura mică egală (baza), iar latura mare (înălţimea) fiind variabilă, în funcţie de mărimea echivalenţilor chimici corespunzători.

Determinantul care revine numitorului de la rezolvarea sistemului se poate descompune în alţi determinanţi, la care se poate observa uşor, că au valoarea zero.

$$\begin{vmatrix} E_{KCl} & E_{KBr} & E_{KI} \\ E_{AgCl} & E_{AgBr} & E_{AgI} \\ E_{Hg_2Cl_2} & E_{Hg_2Br_2} & E_{Hg_2I_2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_{KCl} & E_{KBr} & E_{KI} \\ E_{KCl}+q & E_{KBr}+q & E_{KI}+q \\ E_{KCl}+q' & E_{KBr}+q' & E_{KI}+q' \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} E_{KCl} & E_{KBr} & E_{KI} \\ E_{KCl} & E_{KBr} & E_{KI} \\ E_{KCl} & E_{KBr} & E_{KI} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ q & q & q \\ q' & q' & q' \end{vmatrix}$$

D_1 $\qquad$ D_2

Determinantul D_1 este nul pentru că are liniile identice şi determinantul D_2 este deasemeni nul, deoarece liniile doi şi trei sînt proporţionale cu prima linie.

De aici reiese faptul că experimental se poate preciza numai suma echivalenţilor chimici ai ionilor existenţi în amestec şi suma maselor lor, deci două date experimentale cu ajutorul cărora se calculează numai două valori, respectiv putem avea numai două necunoscute.

În condiţiile unui amestec de trei sau patru ioni cărora li se poate determina suma echivalenţilor chimici şi suma maselor lor, urmează ca unul şi respectiv doi ioni să fie determinaţi direct; în felul acesta folosindu-se nişte relaţii cu ajutorul cărora să se determine ceilalţi doi ioni care revin a fi dozaţi indirect. Aceste relaţii, în cazul cel mai general, vor fi date în cele ce urmează.

Cazul unui amestec de trei ioni.

În mod analog se poate preciza prin experienţe suma echivalenţilor gram ai celor trei ioni şi suma greutăţilor lor.

Sistemul format:

$$x + y + z = a$$

$$Px + Qy + Rz = q$$

nu are valori unice, determinate. A treia ecuaţie poate fi formată din dozarea sumei a doi ioni sau a unui singur ion. Ionul dozat individual (singur), făcîndu-se o generalizare, poate fi oricare din cei trei ioni x, y, z. Pentru aceasta sînt necesare relaţii în care să se determine cei doi ioni în funcţie de cel de al treilea ion dozat individual, ţinînd cont de faptul că se cunoaşte suma echivalenţilor lor şi suma maselor lor existente în amestec.

Aceste relaţii au fost obţinute algebric şi grafic, ionii fiind dozaţi ca AgX ; Hg_2X_2 etc.

Algebric relaţiile se obţin prin reducerea formală a sistemului, la două necunoscute.

$$1)\ x + w = a$$

$$2)\ Px + Nw = g$$

unde $w = y + z$ şi N este un echivalent chimic formal, prin asimilarea celor doi ioni y, z cu un singur ion a cărui „echivalent chimic" are valoarea

$N = \frac{Qy + Rz}{w}$ respectiv $N = \frac{Qy + Rz}{y + z}$. Ecuaţia a doua a sistemului devine $Px + \frac{Qy + Rz}{y + z}(y+z) = g$. Pentru evitarea simplificării cu $y+z$, se înlocuieşte această sumă cu valoarea $a - x$ şi relaţia devine:

$$1)\ Px + \frac{Qy + Rz}{y + z}(a - x) = g$$

Analog din asimilarea sumelor valorilor $x + z$ şi $x + y$ cu cîte un ion formal, se obţin alte două relaţii ce se adaugă la prima ecuaţie, obţinîndu-se:

$$1)\ Px + \frac{Qy + Rz}{y + z}(a - x) = g$$

$$2)\ Qy + \frac{Px + Rz}{x + z}(a - y) = g$$

$$3)\ Rz + \frac{Px + Qy}{x + y}(a - z) = g$$

Sistemul de trei ecuaţii cu trei necunoscute obţinut, la prima vedere duce la ideea rezolvabilităţii lui, respectiv la determinarea celor trei necunoscute x, y, z în funcţie de P, Q, R, a şi g. Cum el este obţinut din două ecuaţii cu trei necunoscute, prin artificiile de mai sus, prin rezolvarea lui, se vor obţine valorile a două necunoscute în funcţie de cea de-a treia necunoscută, corespunzătoare ionului dozat singular.
Pentru precizarea acestor relaţii se fac operaţiile $1 + 2 - 3$; $2 + 3 - 1$; $1 + 3 - 2$, obţinîndu-se ecuaţii de forma:

$$zx(P - R) + zy\ (Q - R) = z(g - aR)$$

Prin simplificarea cu z în cazul de faţă şi cu x şi y la ecuaţiile obţinute similar se obţin relaţiile:

$$1.\ x(P - R) + y(Q - R) = g - aR$$

$$2.\ y(Q - P) + z\ (R - P) = g - aP$$

$$3.\ x(P - Q) + z(R - Q) = g - aQ$$

De aici se scoate:

$$a)\ x = f(z);\ y = f(z)$$

$$x = \frac{g - aQ}{P - Q} - \frac{R - Q}{P - Q}\ z$$

$$y = \frac{a - aP}{Q - P} - \frac{R - P}{Q - P}\ z$$

b) $y = f(x)$; $z = f(x)$

$$y = \frac{g - aR}{Q - R} - \frac{P - Q}{Q - R} x$$

$$z = \frac{g - aQ}{R - Q} - \frac{P - Q}{R - Q} x$$

c) $x = f(y)$; $z = f(y)$

$$x = \frac{g - aR}{P - R} - \frac{Q - R}{P - R} y$$

$$z = \frac{g - aP}{R - P} - \frac{Q - P}{R - P} y$$

Rezolvarea grafică a sistemelor.

a) Pentru amestecul de doi ioni.

Se asimilează greutăţile componentelor cu aria unui dreptunghi, unde înălţimea corespunde valorii echivalentului chimic şi baza numărului de echivalenţi chimici.

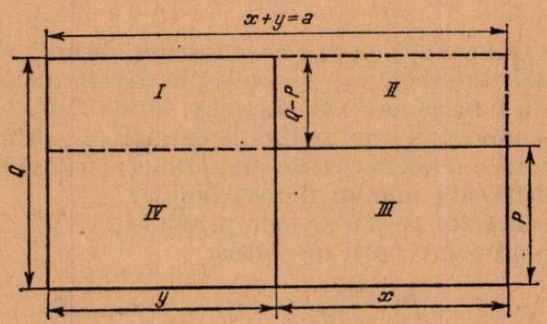


Fig. 2

$$x + y = a$$

$$g = \text{I} + \text{III} + \text{IV}$$

Suprafaţa $\text{II} = x(Q - P) = aQ - g$, deoarece $aQ = \text{I} + \text{II} + \text{III} + \text{IV}$ şi $g = \text{I} + \text{II} + \text{IV}$. Deci $x = \frac{aQ - g}{Q - P}$; $x = \frac{g - aQ}{P - Q}$ · Suprafaţa $\text{I} = y(Q - P) = g - aP$ şi cum $aP = \text{III} + \text{IV}$ rezultă:

$$y = \frac{g - aP}{Q - P}$$

De aici se calculează uşor valoarea g_x şi g_y:

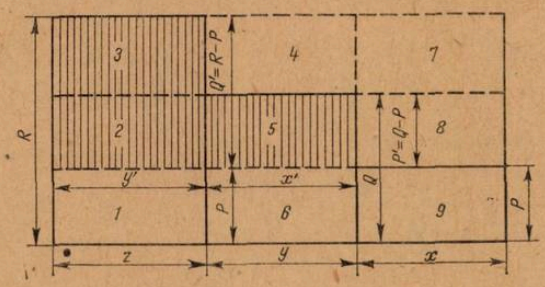
$$g_x = \frac{g - aQ}{P - Q} P \quad (g_x = x.P)$$

$$g_y = \frac{g - aP}{Q - P} Q \quad (g_y = y.Q)$$

b) Pentru amestecul de trei ioni : $x + y + z = a$

$g = 1 + 2 + 3 + 5 + 6 + 9$, iar $2 + 3 + 5 = g - aP$

Se reduce la cazul a două componente, partea haşurată, unde avem :



$$g' = g - aP \qquad Q' = R - P$$

$$a' = z + y = a - x \; ; \; P' = Q - P$$

În cazul a două componente am determinat valorile x, y şi cum lui x îi corespunde x' şi lui y îi corespunde y' (figura haşurată este aceeaşi ca fig. de la pag. 13) avem

$$x' = \frac{g' - a'Q'}{P' - Q'} \; ; \qquad y' = \frac{g' - a'P'}{Q' - P'}$$

Cum, conform figurei, avem $x' = y$ şi $y' = z$ şi făcînd înlocuirile rezultă:

$$y = \frac{g - aP - (a - x)(R - P)}{Q - P - R + P} = \frac{g - aP - aR + aP + Rx - Px}{Q - R}$$

$$y = \frac{g - aR - (P - R)x}{Q - R} \text{ sau}$$

$$y = \frac{g - aR}{Q - R} - \frac{P - R}{Q - R}x \; ; \quad y = \mathrm{f}(x)$$

$$z = \frac{g - aP - (a - x)(Q - P)}{R - P - Q + P} = \frac{g - aQ - (P - Q)}{H - Q}x \text{ sau}$$

$$z = \frac{g - aQ}{R - Q} - \frac{P - Q}{R - Q} \; ; \; z = \mathrm{f}'(x)$$

Din ecuaţia $z = \mathrm{f}'(x)$ se scoate $x = \varrho'(z)$ şi se obţine :

$$x = \frac{g - aQ}{P - Q} - \frac{R - Q}{P - Q}z$$

La fel din ecuaţia $y = \mathrm{f}(x)$ calculată înainte, se obţine :

$$x = \varrho(y)$$

$$x = \frac{g - aR}{P - R} - \frac{Q - R}{P - R}$$

Pînă în prezent s-a găsit $y = f(x)$ și $x = \rho(y)$ pe de o parte și $z = f'(x)$ și $x = \rho'(x)$ pe de altă parte. Rămîne de găsit $z = f''(y)$ și $y = \rho''(z)$.

Se observă că $2 + 3 = g - aP - 5$; $2 + 3 = (R - P)z$ și $5 = (Q - P)y$ adică:

$(R-P)z = g - aP - (Q - P)y$, de unde se obține:

$$z = \frac{g - aP}{R - P} - \frac{Q - P}{R - P} y; \quad y = \frac{g - aP}{Q - P} - \frac{R - P}{Q - P} z$$

Formulele stabilite sînt:

$$1.\ y = \frac{g - aR}{Q - R} - \frac{P - R}{Q - R} x; \quad y = f(x)$$

$$2.\ z = \frac{g - aQ}{R - Q} - \frac{P - Q}{R - Q} x; \quad z = \rho(x)$$

$$3.\ x = \frac{g - aR}{P - R} - \frac{Q - R}{P - R} y; \quad x = f'(y)$$

$$4.\ z = \frac{g - aP}{R - P} - \frac{Q - P}{R - P} y; \quad z = \rho'(y)$$

$$5.\ x = \frac{g - aQ}{P - Q} - \frac{R - Q}{P - Q} z; \quad x = f''(z)$$

$$6.\ y = \frac{g - aP}{Q - P} - \frac{R - P}{Q - P} z; \quad y = \rho''(z)$$

BIBLIOGRAFIE

[1] Analyse Quantitative, de *F. P. Treadwell — Marcel Ball* Troisieme édition, pag. 311—315

[2] Chimie Analitică Cantitativă-Gravimetria, de *Gh. Macarovici* Ed. II pag. 122

[3] Tabele Chimice în Practica Analitică, de *F. Albert, A. Ianu* și *V. Mărculeţiu*, pag. 107

[4] Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie 79, 417(1930); 121, 305 (1941); 123, 333 (1942)

[5] Standard Methods of Chemical analysis, vol. I., ediţi by *N. Howell Furman*, pag. 339

NOUTĂŢI ŞTIINŢIFICE

În şedinţa de la 9 mai a. c. a secţiei de Ştiinţe Tehnice a Academiei R. S. România, Profesor Matei Marinescu a făcut, în faţa unie Comisii constituită din membri ai Academiei, demonstraţia unui nou efect termoelectric, care are loc atunci cînd un semiconductor este încadrat între două metale de natură diferită. Un asemenea ansamblu constituit în sandviciuri, produce, la temperatura camerei, un curent permanent care creşte cu temperatura. Nu s-a putut încă stabili, cu certitudine, originea energiei produse. În orice caz, nu poate fi vorba de efectul Seebeck care după cum se ştie necesită existenţa unui gradient de temperatură. De asemenea nici existenţa unei reacţii chimice nu pare verosimilă. Cercetări ulterioare vor lămuri secretul acestui nou izvor de energie electrică, datorat prezenţei

unui semiconductor între două metale diferite şi vor deschide noi perspective aplicaţiilor acestor elemente.

Accelerarea protonilor pînă la energii de *400* GeV. În acceleratoarele de lîngă Batavia s-a realizat o accelerare a protonilor pînă la energii de 400 GeV. Pe acest accelerator sînt prevăzute să fie executate 25 de experienţe (o parte au fost deja terminate), împreună cu oamenii de ştiinţă din diferite ţări. Se estimează că în viitor protonii vor fi accelerați pînă la o energie de 500 GeV.

Plasmă la o înaltă temperatură. La laboratoarele de fizică a plasmei de la Universitatea din Princetown, s-a obţinut plasmă cu o densitate de 10^{14} particule pe cm^3 cu o temperatură a electronilor de 25 milioane grade. Temperatura ionilor de deuteriu (sau a atomilor încărcaţi) a fost de 7 milioane de grade.

Fibra de sticlă transmite sunete şi imagini. Tehnica telecomunicaţiilor va putea fi mult îmbunătăţită folosindu-se fibre flexibile de sticlă cu diametrul egal cu al unui fir de păr. Aceste fibre vor fi purtătoarele unui fascicul laser prin care se poate transmite un volum mare de informaţii. Pe această cale se deschid posibilităţi mari de lărgire a orizontului individual de informare, începînd cu programul cultural al şcolilor şi universităţilor şi terminînd cu filmele vechi, care sînt solicitate dar nu pot fi cuprinse în programele de televiziune. În acest sens fibra de sticlă va face legătura între centrala de informare şi domiciliul beneficiarului.

Laser cu fascicul larg. Recent a fost conceput un laser capabil să emită un fascicul larg de lumină. Acest fascicul poate face faţă unor cerinţe ale tehnicii, cărora laserul cu rază deosebit de coerentă nu-i putea face faţă. Noul laser constă dintr-o peliculă subţire, avînd drept compoziţie combinaţii ale cadmiului, fixată de o bază de sticlă, cuarţ sau alt material penetrabil. El este excitat cu fascicul electronic, cu raza unei lămpi sau a altui laser, dirijată dintr-o parte sub un unghi. Cu ajutorul acestui laser se pot crea programe, imagini tridimensionale şi alte efecte luminoase utile.

Asfalt spongios. Asfaltul realizat pînă acum nu permitea apei să se scurgă în pămînt decît pe calea scurgerilor colectoare. E. Telen din Philadelphia, a realizat un asfalt poros prin a cărui pori poate trece într-o oră un strat de apă înalt de 1,5 m.

Folosind acest aslfalt se poate renunţa la canalizarea pentru scurgerea apei rezultate din ploi. În plus rezistenţa asfaltului nu se micşorează, iar posibilităţile de frînare sînt mai mari.

Calculator electronic cu piese din neuroni. Profesorul James Danielli a prezentat în cadrul Institutului londonez de biologie o idee foarte îndrăzneaţă, în prezent chiar fantastică. Considerînd că oamenii de ştiinţă vor reuşi să cultive în medii nutritive celule ale creierului omenesc, acestea vor putea fi folosite în realizarea unor maşini electronice de calcul mult superioare celor actuale.

Cauciuc sintetic de tip superior. Recent savanţii sovietici au realizat în laborator un cauciuc care, pe lîngă că depăşeşte prin proprietăţile de obosire chiar şi cauciucurile tari, se realizează fără sulf şi negru de fum, poate fi turnat şi obţinut în forme asemănătoare metalului. Formele sînt umplute cu amestecul de cauciuc şi oligomer, se adaugă catalizatorul şi în cîteva minute amestecul se solidifică transformîndu-se în piese eleastice, negre, lucioase. Oamenii de ştiinţă prezic oligomerilor largi perspective.

Prof. *Eugenia Ciacoi*, Tîrgu Mureş

RECENZII

C. D. NENIȚESCU — **CHIMIE GENERALĂ**

Editura științifică București, 1973, 731 p.

Tratatul de chimie generală al regretatului Academician profesor doctor docent inginer Costin D. Nenițescu constituie un aport valoros al literaturii chimice din țara noastră.

Ca și în cazul edițiilor anterioare, autorul a reușit să pună la dispozitia specialiștilor și a studenților din învățămîntul chimic, rezultatele obținute în domeniul chimiei generale, fizice și aplicate precum și în domeniul chimiei anorganice în ultimele decenii, atît în cercetarea științifică cît și în industrie.

Volumul de material cuprins, interpretarea riguroasă a fenomenelor, prezentarea teoriilor moderne ale chimiei generale, materialul bibliografic extrem de bogat, cît și exercițiile prezentate la sfîrșitul fiecărui capitol, permit aprecierea lui drept un tratat de mare valoare științifică și didactică. Tratatul de chimie generală cuprinde 6 părți cu 44 capitole.

Partea a întîia se referă la structura substanțelor și cuprinde primele 10 capitole.

Sînt prezentate fundamentele teoriei structurii materiei, masele atomice, izotopii, structura atomilor și clasificarea elementelor, spectrele atomice, structura învelișului de electroni al atomilor, modelul mecanic al atomului de hidrogen și modelul cuantizat al atomului de hidrogen, noțiunile de mecanică cuantică etc.

În capitolul 9 este abordată problema legăturilor chimice, factorii care determină natura a acestei legături, influența dimensiunii atomilor în formarea legăturilor. De asemenea se tratează mecanismul formării legăturii covalente prin teoria orbitalilor moleculari, precum și diversele tipuri de legături covalente.

Tot în cadrul acestui capitol sînt prezentate și legătura metalică și legăturile slabe între molecule ca legătura Van der Waals și legătura de hidrogen.

Ultimul capitol al primei părți, capitolul 10, se ocupă cu studiul cristalelor. Sînt tratate structura rețelelor spațiale, fenomenul de izomorfism și cel de polimorfism, structura cristalină a metalelor și noțiuni asupra semiconductorilor.

Partea a doua a tratatului se referă la stările fizice și proprietățile substanțelor și cuprinde 6 capitole.

În capitolul 11 se prezintă noțiunile de termodinamică, iar în capitolele 12, 13 starea de gaz ideal și transformările de fază între stările gaz-lichid-solid.

Capitolul 14 este consacrat studiului soluțiilor (soluții în care solventul are presiune de vapori neglijabilă, în care solutul are presiune de vapori neglijabilă, amestecuri de două lichide și echilibre în sistem lichid-solid.

Capitolul 15 se ocupă cu studiul fenomenelor interfaciale și al coloizilor, iar capitolul 16 cu studiul proprietăților fizice și influența lor asupra structurii substanțelor.

Partea a treia a tratatului se referă la studiul reacțiilor chimice și cuprinde 4 capitole.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

În capitolul 17 sînt tratate echilibrele chimice (legea acțiunii maselor, termochimia și aplicații ale principiului II al termodinamicii).

Capitolul 18 tratează despre electrochimie, iar capitolul 19 despre echilibrele ionice.

În capitolul 20 sînt abordate problema cineticii chimice și a mecanismelor de reacție, precum și problema catalizei omogene și heterogene.

În partea a patra a tratatului se prezintă chimia elementelor din grupele principale, în cadrul a 10 capitole.

Partea a cincea cuprinde chimia elementelor tranziționale expusă în cadrul a 13 capitole.

Ultima parte a tratatului, partea a șasea, se ocupă cu studiul nucleelor atomilor, structura și energetica lor.

Tratatul se termină cu un index alfabetic al combinațiilor chimice, precum și cu notițe biografice asupra diverșilor savanți citati în cadrul expunerii.

Apariția acestui ultim tratat al regretatului savant român Nenițescu pune la dispoziția tuturor chimiștilor un material informativ extrem de util.

FLORIN BADEA **MECANISME DE REACȚIE ÎN CHIMIA ORGANICĂ**

Editura Științifică București 1973, 731 p.

Cartea conferențiarului doctor inginer Florin Badea de la Institutul politehnic București tratează la un nivel superior mecanismul reacțiilor elementare organice.

Autorul a fost condus în elaborarea acestei lucrări de necesitatea de a informa, atît pe studenți, cît și pe cercetători, precum și pe cei cre practică chimia organică în labortoare și uzine, asupra metodei științifice adoptate în studiul mecanismului de reacție cît și asupra modului de citire și interpretare cantitativă a rezultatelor obținute.

Prin volumul de material cuprins, cît și prin bibliografia bogată (1500 citate din literatura de specialitate), cartea poate fi considerată drept un foarte bun tratat de chimie organică teoretică apărut în ultimii ani în țara noastră. Cartea cuprinde 3 părți repartizate pe 11 capitole.

În partea a I-a tratează în cadrul a 2 capitole structura și reacțiile compușilor organici. Astfel, sînt prezentate legătura chimică în teoria mecanic cuantică, reacțiile de echilibru, mărimile termodinamice, cinetica chimică, acizii și bazele în teoria modernă, controlul termodinamic și cinetic al reacțiilor, relațiile liniare de energie liberă, precum și clasificarea reacțiilor organice

În partea aII-a, privind reacțiile heterolitice, se tratează reacțiile de substituție nucleofilă, reactivitatea în substituția nucleofilă la carbonul saturat, la carbonul aromatic substituția electrofilă, reacțiile de eliminare și adiție.

Astfel, în capitolul 3 este abordată clasificarea reacțiilor de substituție nucleofilă, mecanismul unimolecular și bimolecular și se arată criteriile de recunoaștere a acestor mecanisme.

În capitolul 4 se prezintă delimitarea între mecanismul unimolecular și cel bimolecular, efectele electronice, sterice, participarea grupelor vecine, carbocationii și deplasările nucleofile solvolitice.

În capitolul 5 se tratează tipurile de mecanisme ale substiției nucleofile la carbonul aromatic (mecanismul unimolecular, bimolecular, și prin intermediari arinici).

În capitolul 6 este tratată problema substituției electrofile aromatice (particularitățile ei, reactivitatea, exemple de mecanisme și reactivitate în reacțiile de halogenare, nitrare, alchilare și acilare Friedel-Crafts).

Capitolul 7 se ocupă cu studiul mecanismelor bimolecular și unimolecular la substituția electrofilă la atomul de carbon saturat.

Capitolul 8 este consacrat reacțiilor de eliminare (eliminare alfa, beta și gama, eliminare prin atac biomolecular al bazei la atomul de carbon E2C).

În capitolul 9 sînt tratate reacțiile de adiție electrofile la dubla legătură carbon carbon, adițiile nucleofile la grupa carbonil, adițiile nucleofile la alchene și alchine, precum și reacțiile de polimerizare ionică.

Ultima parte a cărții este dedicată reacțiilor homolitice și reacțiilor de reorganizare termică a compușilor nesaturați.

Astfel, în capitolul 10 sînt prezentate reacțiile radicalice, reacțiile de formare a radicalilor, transformările lor, reacțiile radicalilor liberi și reacțiile de combinare și disproporționare.

În capitolul 11 sînt prezentate transformările sigmatropice, transformările electrociclice și reacțiile de cicloadiție.

Fiecare capitol este însoțit de probleme, iar la sfîrșitul cărții se găsește un index de subiecte și unul de autori.

Cartea doctorului Badea se ramarcă prin faptul că pune la dispoziția cititorului posibilitatea de a înțelege teoria mecanic cuantică a legăturii chimice și aplicarea acestei metode în problemele de cnimie organică.

Prin apariția acestei cărți considerăm că are loc îmbogățirea într-un mod fericit a documentației științifice chimice în țara noastră.

Conf. dr. *Dinu Zăvoianu*, Univ. București

I. P. „Informația" c. 3090

Index 43 459

Lei 3

B Astra

SOCIETATEA DE ȘTIINȚE FIZICE ȘI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL X

9

SEPTEMBRIE 1973
RFCABV 10 (9) 321—360 (1973)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI – 46 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

N. J. Ionescu Pallas, București

1. Modelul picăturii de lichid 321

Lector *Gheorghe Gorbănescu*, Iași

2. Variația concentrației izotopice și cauzele ei. 325

Ing. *Trofin Iancu*, Bacău

3. Principiile și metodele analizei dimensionale 330

Cercet. *Claudiu Georgescu* și *Ilie Ivanov*, București

4. Aplicarea analizei dimensiunilor în descrierea fenomenelor fizice. 336

Prof. *Brînzan Gheorghe*, Craiova

5. Tautomeria nitro-aci-nitro 342

Pe teme de metodică

Prof. *Stănciulescu Genoveva*, București

6. Metodica predării bazelor la cl. VII și VIII-a 349

Lucrări de laborator

Conf. dr. *Gheorghe Vericeanu*, Constanța

7. Aparat automat pentru prepararea gazelor 354

Prof. *Mircea Mironescu*, București

8. Noi reguli privind nomenclatura în chimia organică 355

Recenzii

9. „Chimie organică", de *E. Beral* și *M. Zapan*

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ.; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof.; **Maria Codreanu**, prof.; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martalogu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ.; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ.; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România); **Elena Teodoru**, prof.

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE
(SERIA A)

Anul X nr. 9 septembrie 1973

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

MODELUL PICĂTURII DE LICHID

*N. J. IONESCU—PALLAS,** Bucureşti

Primul model — în ordine istorică — pentru descrierea proprietăţilor nucleelor atomice, este modelul picăturii de lichid. El este în acelaşi timp şi cel mai simplu, deoarece se raportă la un nivel de intuiţie bazată pe concepte şi reprezentări clasice, tradiţionale. O picătură de lichid, cu o densitate de volum constantă a sarcinii electrice, cu o densitate de substanţă de asemenea constantă şi cu o tensiune de suprafaţă concepută exact ca în fizica moleculară, constituie un atare model. Introducerea acestui model în fizica nucleară îi aparţine lui Niels Bohr. Folosind modelul picătură, cu anumite perfecţionări, H.A. Bethe şi K.F. von Weizsäcker au reuşit să deducă celebra formulă semiempirică a energiei de legătură a unui nucleu compus din N neutroni şi Z protoni. Cu unele modificări, această formulă s-a menţinut pînă astăzi. Un alt succes antebelic al modelului picătură este, fără îndoială, explicarea propusă de Niels Bohr pentru fisiunea nucleelor grele. În anul 1941 modelul s-a îmbogăţit cu un alt concept, de asemenea de natură hidrodinamică, introdus de Eugen Feenberg — compresibilitatea nucleară. Existenţa certă a compresibilităţii nucleare a fost ulterior dovedită prin lucrările lui J.M. Aranjo, asupra foto-efectului nuclear şi prin lucrările lui N.J. Ionescu-Pallas asupra deplasărilor izotopice. Începînd de prin 1950 încoace, o serie de lucrări printre care citäm pe cele ale lui W. J. Swiatecki, P. Gombas, M. H. Johnson şi E. Teller, J. M. Aranjo, R.A. Berg, L. Wilets, T.H.R. Skyrme, A.G.W. Cameron, şi ale altora au dezvoltat modelul pe baza principiului variaţional şi a considerentelor legate de statistica unui ansamblu de fermioni. Atari consideraţii fuseseră prima dată introduse încă în lucrarea lui C.F. von Weizsäcker din 1935. Sub această formă, ar fi mai potrivit să denumim modelul cu determinativul „hidrodinamic-statistic" decît „picătură de lichid". Paralel cu dezvoltarea aspectului hidrodinamic statistic au apărut preocupări privind aspectele cuantice ale modelului — fie legate de interpretarea a însăşi procesului variaţional, fie de introducerea unor caracteristici nucleare discrete cum sînt numerele magice.

În prezentul articol, vom avea în vedere în special aspectul hidrodinamic statistic şi nu ne vom ocupa deloc de alte aspecte foarte importante cum ar fi de exemplu aspectul termodinamic. Acesta, în măsura în care se aplică la problema reacţiilor nucleare, ar putea fi tratat în cadrul unui alt articol. Părăsind conceptul de tensiune superficială, K.F. von Weizsäcker a raţionat în felul următor. Densitatea materiei nucleare nu poate fi în mod riguros constantă pe tot volumul nucleului, deoarece s-ar contrazice astfel concluziile mecanicii cuantice referitoare la caracterul analitic

* Institutul de Fizică Atomică.

al funcțiunilor de undă nucleonice. Pe de altă parte, se admite că energia de legătură este dată de optimizarea unei integrale pe întreg spațiul din densitatea de energie nucleară, supusă la condiția subsidiară că integrala pe același spațiu din densitatea de substanță este egală cu numărul de nucleoni. Avem astfel de-a face cu un extremum legat, în care densitatea energiei de legătură depinde în mod necesar nu numai de densitățile de protoni și neutroni ci și de gradienții spațiali ai acestor mărimi. Contrar, funcțiile de undă nucleonice ar avea un salt brusc la suprafața nucleului. După cum se știe, rezolvarea unei probleme de extremum legat se face în mod relativ simplu utilizînd așa zisul „multiplicator Lagrange". În cazul de față, semnificația acestuia este aceea a energiei de legătură a ultimei particule. Dar ultima particulă — ca dealtfel orice particulă — trebuie să satisfacă o ecuație Schrödinger și ca atare ecuațiile obținte pe baza principiului variațional trebuie să fie de tip Schrödinger.

Acest raționament logic și elegant îl conduc pe K.F. von Weizsäcker să adopte următoarea formulare pentru problema variațională :

$$\delta E = \delta \int \left\{ \varepsilon\ (\rho_n,\ \rho_p) + \frac{\hbar^2}{8m_0} \left[\frac{(\nabla \rho_n)^2}{\rho_n} + \frac{(\nabla \rho_p)^2}{\rho_p} \right] \right\} d\tau = 0$$

$$\int (\rho_n + \rho_p)\ d\tau = A \tag{1}$$

Prin optimizare, se obțin într-adevăr ecuații de tip Schrödinger pentru ultimul neutron și ultimul proton (se admite tacit ipoteza umplerii separate și simultane a nivelelor de neutroni și a celor de protoni)

$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \sqrt{\rho_n} + \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial \rho_n} \sqrt{\rho_n} = E_0 \sqrt{\rho_n} \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \sqrt{\rho_p} + \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial \rho_p} \sqrt{\rho_p} = E_0 \sqrt{\rho_p} \end{cases} \tag{2}$$

Succesul mare al acestei proceduri a fost acela că termenii care conțin gradient în formula (1) dădeau în final, în formula energiei de legătură, un termen proporțional cu $A^{2/3}$, ceea ce făcea inutilă explicația clasică a acestui termen pe baza conceptului de tensiune superficială. Din păcate, această frumoasă abordare a problemei nu a putut fi împinsă prea departe deoarece nici pînă astăzi nu se cunoaște forma explicită exactă a funcțiunii $\varepsilon\ (\rho_n,\ \rho_p)$. O parte din această mărime trebuie atribuită densității de energie Fermi a gazului degenerat de nucleoni :

$$\varepsilon_f = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m_0} (\rho_n^{5/3} + \rho_p^{5/3}) = \frac{3}{10} \left(\frac{3\pi^2}{2} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m_0} (\rho_n + \rho_p)^{5/3} \left\{ 1 + \right.$$

$$\left. + \frac{5}{9} \left(\frac{\rho_n - \rho_p}{\rho_n - \rho_p} \right)^2 + \ldots \right\} \tag{3}$$

Dezvoltarea (3) face să apară un termen proporțional cu $(\rho_n - \rho_p)^2$ care permite, pînă la un factor multiplicativ, să se explice apariția în formula energiei de legătură a *termenului de simetrie*, proporțional cu $A \left(\dfrac{N-Z}{N+Z} \right)^2$. Dar un termen de simetrie poate să provină de asemenea nu numai

din partea cinetică a funcțiunii ε, ci și din partea ei potențială. Pentru a pune în evidență această posibilitate, noi am admis în 1961 că forma funcțiunii ε este următoarea :

$$\varepsilon\ (\rho_n,\ \rho_p) = \varepsilon_0\ (\rho_n,\ \rho_p) + \varepsilon_{Coulomb.} \tag{4}$$

unde $\varepsilon_0\ (\rho_n,\ \rho_p)$ este o funcțiune simetrică la intervertirea densităților $(\rho_n,\ \rho_p)$. Printr-o dezvoltare în serie din care reținem primii termeni, putem aduce funcțiunea ε_0 la forma :

$$\varepsilon_0(\rho_n,\ \rho_p) = g\ (\rho_n + \rho_p)\left\{1 - \mu\ (\rho_n + \rho_p)\left(\frac{\rho_n - \rho_p}{\rho_n + \rho_p}\right)^2\right\} \tag{5}$$

Funcțiunile g și μ sînt încă într-o mare măsură arbitrare. Pentru determinarea lor sînt necesare alte aserțiuni convenționale. În acest scop ne ghidăm după cîteva proprietăți generale. În primul rînd, în mediul nuclear infinit (sau în centrul nucleului) trebuie să se manifeste proprietatea de saturație a forțelor nucleare și deci g trebuie să fie proporțional cu densitatea de nucleoni. Pe de altă parte, g trebuie să se anuleze cînd $\rho_n + \rho_p$ se anulează și să fie în plus o funcție analitică de clasă C_2 cel puțin. L. Wilets a constatat că aceste cerințe pot fi îndeplinite de o expresie cu trei parametri, de forma :

$$g = -\ C_v\ \rho\ [1 - (1 - y^k)^2],\quad \rho = \rho_n + \rho_p,\quad y = \rho/\rho_0 \tag{6}$$

La această funcție, Wilets a fost condus de dorința de a obține în afară de satisfacerea condițiilor de mai sus și o ecuație diferențială care să poată fi ușor integrată. Aici k este o constantă fără dimensiuni, ρ_0 este densitatea în centrul nucleului, iar C_v este coeficientul termenului proporțional cu A din formula energiei de legătură. În privința funcțiunii μ, aceasta poate fi luată pur și simplu egală cu o constantă $\mu(\rho_0)$. Deși problema s-a simplificat mult prin introducerea ipotezelor convenționale amintite, pentru obținerea soluției analitice mai sînt încă necesare cîteva aproximațiuni destul de drastice. Mai întîi, se lucrează în așa zisa aproximație a nucleului semifinit, în care se neglijează termenii de curbură a suprafeței nucleare. În a doua aproximație, acești termeni sînt tratați ca o perturbație. De asemenea, se admite că problema variațională nu se schimbă prea mult dacă și energia coulombiană este scoasă în afara procesului de optimizare și tratată ca o perturbație. În fine, se admite că densitățile celor două fluide nucleare (cel de protoni și cel de neutroni) se află într-un raport reciproc constant, pe întreg volumul nuclear :

$$\rho_p/\rho_n = Z/N \tag{7}$$

În acest fel, problema de extremum se reduce la rezolvarea unei simple ecuații diferențiale de ordinul 2, care se efectuează prin cuadraturi. Ecuația (7) nu poate, evident, să fie riguros adevărată decît în lipsa respingerilor coulombiene, cînd funcționează principiul echivalenței neutronilor și protonilor ca două stări de spin izotopic reciproc interschimbabile. În prezența energiei coulombiene are loc competiția între două efecte : pe de o parte repulsia coulombiană care tinde să concentreze protonii în regiunea de suprafață, pe de altă parte ordonarea pe stări a nucleonilor, conform principiului lui Pauli, care tinde să concentreze în regiunea de suprafață neutronii aflați în exces față de protoni. Se pare că această competiție se rezolvă în favoarea unui echilibru aproape stabil între cele două tendințe, astfel că putem avea încredere în ecuația (7) .Pornind de la ideea

că excesul relativ al neutronilor față de protoni trebuie să fie constant în întreg nucleul (inclusiv regiunea de suprafață), A.S. Green a propus introducerea în formula semiemipirică a energiei de legătură a unui termen de *simetrie* de *suprafață*. Corespunzător, L. Wilets a constatat că obținerea acestui termen în modelul hidrodinamic reclamă prezența în expresia densității de energie a unui termen proporțional cu $\nabla \rho_n \cdot \nabla \rho_p$. În plus, L. Wilets a propus ca și parametrul m_0 din formula (1) să nu mai fie identificat cu masa nucleonului, ci să fie lăsat ca parametru liber. Deși acum potrivirea cu datele experimentale poate fi făcută mai strînsă, situația este numai parțial satisfăcătoare, deoarece prin introducerea de noi constante scade tăria sistemului de ecuații diferențiale și se micșorează șansele unei explicații teoretice principiale. În ciuda acestui aspect nesatisfăcător predicțiile modelului sînt destul de conforme cu realitatea mai ales în ceea ce privește unele proprietăți globale ale nucleelor, cum ar fi energia de legătură, distribuția de nucleoni, dimensiunile nucleului, compresibilitatea materiei nucleare, rezonanța gigantică și altele. Adoptînd diversele ipoteze expuse mai înainte, noi am adăugat în 1961 următoarele noi aserțiuni de natură empirică : « grosimea regiunii de suprafață este independentă de N și Z », « densitatea totală de nucleoni este independentă de excesul relativ al neutronilor față de protoni ». În ultima instanță, problema variațională a condus la următoarea distribuție de nucleoni :

$$\rho(r) = \rho(0) \left[\frac{1 + e^{-k\frac{R_0}{a}}}{1 + e^{k\frac{r-R_0}{a}}} \right]^{\frac{1}{k}} \tag{8}$$

unde k este aceeași constantă ca în (6), a se exprimă prin constantele termenilor de suprafață și volum în expresia densității de energie, iar R_0 se determină din normare. Compresibilitatea per nucleon, definită de Wilets prin formula :

$$K_v = \left[\rho^{-2/3} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial (\rho^{-1/3})^2} \right]_{\rho = \rho_0} \tag{9}$$

unde ρ_0 este densitatea în centrul nucleului, are o valoare de $\sim$170 MeV/nucleon, în acord cu estimarea acestei mărimi de către K.A. Brueckner pe baza teoriei microscopice a materiei nucleare. Pentru a încheia, dorim să amintim că odată cu lucrările lui K.A. Brueckner și J.L. Gamel și mai apoi ale lui S.A. Moszkowski și B.L. Scot, putem vorbi de o teorie microscopică, consecventă din punct de vedere cuantic, a modelului hidrodinamic.

În principiu, această teorie presupune cunoașterea potențialului de interacție între doi nucleoni și operează cu matricea de reacții construită pe baza acestui potențial. La energia cinetică a unui nucleon în mediul nuclear infinit și neexcitat se adaugă atunci o contribuție, provenită din interschimbarea tuturor coordonatelor (spațiale, de spin și de spin izotopic). Aceasta este o sumă, peste toate stările ocupate, a unor anumite elemente ale matricii de reacție, dublu indexate (odată după indicele particulei în cauză și odată după indicele stării peste care se însumează). Elementele matricii K (de reacție) se determină din potențialul internucleonic pe baza unei ecuații integrale destul de complicate. Pentru simplificare, se admite că funcțiile de undă nucleonice sînt unde plane. O metodă simplă de obținere a condiției de saturație (energie de legătură per nucleon aproape constantă) este introducerea unui așa-zis miez tare în potențialul de două

corpuri. Dezvoltarea mai departe pe această linie poate duce — condiţionat de cunoaşterea potenţialului dintre doi nucleoni — la formarea unei teorii complete şi consistente a materiei nucleare, cel puţin în stare fundamentală.

BIBLIOGRAFIE

1. *K. F. von Weizsäcker.* Zeit. Physik, 1935, *96*, 431
2. *W. J. Swiatecki,* Proc. Phys. Soc. (London), 1950, *A63*, 1208
3. *P. Gombas,* Acta Phys. Hung. 1952, 1, 239; 1952, 2, 223
4. *R. A. Berg & L. Wilets,* Phys. Rev. 1956, *101*, 201.
5. *L. Wilets,* Phys. Rev. 1956, *101*, 1805
6. *T.H.R. Skyrme,* Phil. Mag. 1956, 1, 1043.
7. *Alex. E.S. Green,* Phys. Rev. 1954, *95*, 4, 1006.
8. *J. M. Araujo,* Nuovo Cimento, 1954, *12*, 780.
9. *A.G.W. Cameron,* Can. J. Phys. 1951, *35*, 1021.
10. *K. A. Breuckner & J. L. Gammel,* Phys. Rev. 1958, *109*, 1023.
11. *S. A. Moszkowaki & B. L. Scott,* Annals of Phys, 1960, *11*, 75
12. *N. J. Ionescu-Pallas,* Revue de Physique, 1961, *6*, 441.

VARIAŢIA CONCENTRAŢIEI IZOTOPICE ŞI CAUZELE EI

Lector *GHEORGHE GORBĂNESCU**, Iaşi

După descoperirea izotopilor radioactivi (F. Soddy : Annual reports of the progress of chemistry for 1901, London, 1911) şi a celor stabili (J. J. Thompson: Proc. Roy. Soc. A, 59, 1, 1913) în acest domeniu s-au înregistrat progrese rapide.

În anul 1919 Aston descoperă spectrograful de masă (F. Aston : Phil. Mag., 38, 707, 1919) şi aproape în acelaşi timp Dempster construieşte primul spectrometru de masă (A. Dempster : Amer. Phys. Soc. Rev., 11, 316, 1918). Cu spectrograful s-au putut face determinări precise ale maselor izotopilor, iar cu spectrometrul s-au măsurat concentraţiile izotopice. Totodată cu spectrograful şi spectrometrul s-au făcut descoperiri de noi izotopi. Precizia acestor aparate a sporit mereu încît a făcut posibilă identificarea izotopilor cu concentraţie mică [5].

Descoperirea protonului (E. Rutherford : Phil. Mag., 37, 1919) şi a neutronului (J. Chadwick : Nature, 129, 312, 1932) a permis explicarea izotopilor. După W. Heisenberg şi D. Ivanenko, atomii izotopi au acelaşi număr de protoni dar numere diferite de neutroni. Un izotop se deosebeşte de altul prin valoarea masei : $Z_1 = Z_2$; $N_1 \neq N_2$; $A_1 \neq A_2$.

Elementul chimic este un amestec natural de izotopi în care fiecare specie are o concentraţie sau abundenţă naturală relativă. Din n atomi aleşi la întîmplare ai unui element chimic, n_1 fiind de tipul 1, n_2 de tipul 2, ş.a.m.d., abundenţa izotopului i este dată de $a_i = n_i/n$.

Prin înmulţirea lui a_i cu 100, concentraţia se exprimă în procente $c_i = 100\ a_i$.

Deoarece a_i are valori cuprinse între 0 şi 1, c_i variază între 0 şi 100 procente. Deci c_i are semnificaţia numărului de atomi de specia i dintr-o sută de atomi aleşi la întîmplare.

---

* Facultatea de Fizică a Univ. Al. I. Cuza.

Numărul de izotopi stabili ai unui element chimic variază de la 1 la 10.

Din cele 92 de elemente ale tabelului periodic, două încă nu au fost descoperite în stare naturală; tehneţiul ($_{43}$Tc) şi prometiul ($_{61}$Pm). Mai sînt nouă elemente natural radioactive: poloniul ($_{84}$Po), astatiniul ($_{85}$At), radonul ($_{86}$Rn), franciul ($_{87}$Fr), radiul ($_{88}$Ra), actiniul ($_{89}$Ac), thoriul ($_{90}$Th), protactiniul ($_{91}$Pa) şi uraniul ($_{92}$U). Restul de 81 elemente au un număr de 283 izotopi.

Dintre aceştia, 12 izotopi — ^{40}K, ^{50}V, ^{87}Rb, ^{115}In, ^{124}Sn, ^{138}La, ^{142}Ce, ^{150}Nd, ^{147}Sm, ^{176}Lu, ^{185}Re, ^{190}Pt — sînt natural radioactivi, au perioadă mare de înjumătăţire şi sînt în cantităţi suficiente pentru a putea fi puşi în evidenţă [2], [6].

Nunăr izotopi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Be, F Na, Al P, Sc Mn, Co As, Y Nb, Rh I, Cs Pr, Tb Ho, Tu Au, Bi	H, He Li, B C, N Cl, V Cu, Ga Br, Rb Ag, In Sb, La Eu, Lu Ta, Re Ir, Tl	O, Ne Mg, Si Ar, K	S, Cr Fe, Sr Cl, Pb	Ti, Ni Zn ,Ge Zr, W	Ca,Se Kr, Pd Er, Hf Pt	Mo, Ru Ba, Nd Sm, Gd Dy, Yb Os, Hg	Cd Te	Xe	Sn

Mai trebuiesc amintiţi uraniul cu trei izotopi şi toriul monoizotopic care generează izotopii celorlalte elemente radioactive grele.

Se mai cunosc izotopii ^{3}H, ^{14}C, care de asemenea sînt natural radioactivi, dar au perioada de înjumătăţire mică şi o concentraţie foarte mică. Ei ar fi dispărut de mult de pe pămînt dacă nu s-ar regenera mereu.

Măsurînd concentraţiile izotopice s-a constatat că acestea prezintă mici variaţii. De exemplu la hidrogen concentraţia ^{1}H variază între 99,9849% — 99,9861% şi a izotopului ^{2}H între 0,0139% — 0,0151%. Concentraţiile izotopice medii la oxigen şi plumb sînt: ^{16}O (99,759%), ^{17}O (0,037%) şi ^{18}O (0,204%); ^{204}Pb (1,48%), ^{206}Pb (23,06%), ^{207}Pb (22,06%) ^{208}Pb (53,4%).

Variaţia concentraţiei depinde de starea de agregare a eşantionului folosit la analiză sau de locul de unde a fost colectat. Variaţia concentraţiei izotopice are mai multe cauze: *a*) dezintegrările radioactive; *b*) reacţii nucleare cu radiaţia cosmică; *c*) reacţii de schimb izotopic; *d*) structura nucleară.

a) La primul tip de procese se poate lua ca exemplu anomaliile observate la concentraţia plumbului. Plumbul extras din minele care conţin uraniu sau toriu are altă compoziţie izotopică decît plumbul comun (cel extras din galenită).

Aceasta se explică prin faptul că atomii de uraniu sau toriu se dezintegrează succesiv pînă la un izotop stabil al plumbului:
(^{238}U — ^{206}Pb); (^{235}U — ^{207}Pb); (^{232}Th — ^{208}Pb).

Plumbul extras din torianită conţine numai izotopul ^{208}Pb, iar cel extras din uraninită izotopul ^{206}Pb şi ^{207}Pb [6].

Un alt exemplu îl constituie izotopul ^{40}K, care se transformă prin dezintegrare β sau captură K:

$$^{40}_{19}K \rightarrow {}^{40}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}e \; ; \quad {}^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{40}_{19}Ar + h\nu.$$

În primul caz are loc o dezintegrare β^-. Ca rezultat se va produce o acumulare anormală de calciu. Măsurînd concentraţia ^{40}Ca acumulat şi cantitatea de potasiu se poate face o datare a zăcămîntului [6].

În cazul al doilea ^{40}K captează un electron din stratul K şi se transformă în nucleu al izotopului ^{40}Ar. Prin restructurarea învelişurilor electronice se emit cuante X.

Studierea mineralelor cu incluziuni de argon a arătat că raportul $[^{40}Ar]/[^{36}Ar]$ este de trei ori mai mare decît la argonul din aer [7]. În carnalită acest raport este de 10 ori mai mare, iar un eşantion de silvină nici nu conţine ^{36}Ar.

Dezintegrarea ^{40}K serveşte la alimentarea atmosferei cu argon şi prin aceasta se explică poate abundenţa sa mare în atmosferă în comparaţie cu celelalte gaze. De asemenea se mai explică şi predominanţa izotopului greu ^{40}Ar, pe cînd la celelalte elemente uşoare predomină izotopul uşor.

Izotopul ^{87}Rb are o slabă radioactivitate β :

$$^{87}_{37}Rb \rightarrow {}^{87}_{38}Sr + {}^{0}_{-1}e.$$

De aceea stronţiul extras din minerale care conţin rubidiu este izotopic pur, faţă de 7,2% cît conţine stronţiul comun [7].

b) Radiaţia cosmică primară este formată din protoni cu energii (10^9-10^{17}) eV şi interacţionează cu nucleele elementelor din atmosferă. Ca rezultat al reacţiilor nucleare se formează un mare număr de particule secundare, fragmente, mezoni, particule α, protoni şi neutroni.

Neutronii rapizi care se formează în straturile superioare ale atmosferei (9—12) km îşi pierd treptat energia ca rezultat al ciocnirilor cu moleculele din atmosferă şi sînt captaţi de nucleele de ^{14}N. După cercetările lui Libby (Libby W.F. : Phys. Rev., 69, 671, 1946 ; Anal. Chem., 29, 1566, 1957) neutronii interacţionează cu ^{14}N pe trei căi.

1. Pentru neutronii lenţi : $^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p$.
2. Dacă energia neutronilor depăşeşte 1 Mev este mai probabilă reacţia :
$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{11}_{5}B + {}^{4}_{2}He.$$
3. Dacă energia neutronilor depăşeşte 4,4 Mev are loc reacţia :
$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n - {}^{12}_{6}C + {}^{3}_{1}H.$$

Astfel în atmosferă se formează mereu izotopi radioactivi ai carbonului şi hidrogenului. Tritiul fiind radioactiv dă naştere izotopului stabil ^3He : $^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{0}_{-1}e$.

Raportul $[^3He]/[^4He]$ în aer este de $(1{,}3-1{,}7).10^{-6}$, dar în heliul extras din roci este mai mic de zeci de ori. Acest raport este şi mai mic la incluziunile de heliu din zăcămintele de uraniu şi thoriu. Heliul din aceste roci se formează din particule α emise de U şi Th, care au captat doi electroni şi au devenit ^4He.

Abaterile foarte mari de la valoarea medie a concentraţiei se explică prin reacţii nucleare şi dezintegrări.

c) Reacţia de schimb izotopic este un proces fizic, chimic sau fizico chimic în care doi atomi izotopi îşi schimbă locul între două molecule [4]. Reacţia se petrece în fază omogenă sau heterogenă. O reacţie de schimb izotopic poate fi de forma : $\overset{*}{A}B + AC \leftrightarrow AB + \overset{*}{A}C$.

Coeficientul de schimb sau coeficientul de separare este :

$$\alpha = \left(\frac{[A^*]}{[A]}\right)_{AC} : \left(\frac{[A^*]}{[A]}\right)_{AB},$$

Importante modificări ale concentraţiei izotopice în faze diferite s-au observat la izotopii carbonului. Raportul $[^{12}C]/[^{13}C]$ din diferite roci, atmosferă, plante sau animle are valori diferite. Aceasta se explică prin reacţia :

$$^{13}CO_2(gaz) + {}^{12}CO_3^{2-}(sol) \rightleftarrows {}^{12}CO_2\,(gaz) + {}^{13}CO_3^{2-}(sol),$$

a cărei constantă de echilibru este de 1,012 la 25°C. Conform acesteia, izotopul uşor al carbonului se va concentra în gaz, iar cel greu în roci. Baertschi (P. Baertschi : Helv. Chim. Acta., 36, 773, 1953) demonstrează că în procesul de fotosinteză şi de respiraţie există o absorbţie preferenţială a ^{12}C. Wickman (F.E. Wickman : Nature-London, 169, 1051, 1952) trage concluzia generală că în cazul lipsei de curenţi de aer intenşi, în jurul plantelor apare o îmbogăţire în izotopii grei [1].

Determinările de densitate la apa colectată din rîuri au arătat că densitatea acesteia este mai mică decît densitatea apei din lacuri şi mări. Explicaţia este că prin evaporare apare o fracţionare izotopică. În mări se concentrează izotopii grei ^2_1H şi $^{18}_8O$, iar cei uşori se evaporă [4], [8].

Şi în cazul sulfului au fost puse în evidenţă variaţii de concentraţie izotopică produse de procese bilogice sau geologice. Sulfaţii sînt mai bogaţi în izotopul greu ^{34}S, iar sulfurile mai bogate în ^{32}S. Fracţionarea care apare se datoreşte reacţiei :

$$H_2\,{}^{34}S\ (gaz) + {}^{32}SO_4{}^{2-}(sol) \leftrightarrow H_2\,{}^{32}S\ (gaz) + {}^{34}SO_4{}^{2-}(sol).$$

Mai sînt încă numeroase exemple, explicabile prin reacţii de schimb izotopic [1].

d) După numărul de protoni şi de neutroni nucleidele se împart în : par-pare, par-impare, impar-pare şi impar-impare.

Nucleidele stabile în număr de 271 sînt formate din 161 **pp**, 55 **pi**, 50 **ip** şi 5 **ii**. Nucleidele radioactive uşoare au 4 **pp**, 1 **pi**, 3 **ip** şi 4 **ii**. Mai sînt 4 nucleide radioactive grele din care 3 **pp** şi 1 **pi**. Deci cele 287 nucleide stabile şi relativ stabile se împart în 168 **pp**, 57 **pi**, 53 **ip** şi 9 **ii**. Din acest punct de vedere pentru stabilirea abundenţei nucleidelor în natură există mai multe reguli avînd bază teoretică sau deduse empiric [9], [10].

1. *Regula simetriei* :„Nucleidele mai frecvent întîlnite au numărul de neutroni aproximativ egal cu numărul de protoni; $N \cong Z$.

La nucleidele grele se observă o abatere în sensul că $N \cong 1{,}6\ Z$. Vor fi deci mai puţin frecvente nucleidele grele cu numărul de protoni egal cu numărul de neutroni. Aceasta se explică prin faptul că adăugînd la nucleele uşoare protoni şi neutroni, neutronii care nu au sarcină sînt încorporaţi mai uşor decît protonii care se resping cu nucleul.

2. *Regula stratului*: „În nucleu protonii şi neutronii formează două sisteme de particule independente care au tendinţa de a forma pături închise foarte stabile". Avînd spin semiîntreg nucleonii se cuplează doi cîte doi. Dacă se adaugă un proton sau un neutron la un nucleu de tip **pp**, legătura dintre aceste particule şi nucleu este relativ slabă.

Nucleidele de tipul **pi** sau **ip** au strate deschise şi sînt mai puţin stabile decît cele de tipul **pp**. Tipul **pi** şi **ip** au aproximativ aceeaşi frecvenţă în timp ce **ii** este foarte rar.

Există importante abateri de la această regulă. Totuşi dacă împărţim nucleidele în pare (**pp** şi **ii**) şi în impare (**pi** şi **ip**) există regula generală „în scoarţa pămîntului nucleidele pare sînt de 10 ori mai frecvente decît cele impare".

3. *Regula izobarilor*: Pe baza formulei Weizsäcker (Weizsäcker K. Zts. f. Phys., 96, 431, 1935) pentru un nucleu oarecare :

$$M(A, Z) = Zm_p + (A - Z)m_n - aA - bA^{2/3} - cZ^2A^{-1/3} - d\frac{1}{A}(Z - A/2)^2 + \delta,$$

se poate studia stabilitatea nucleului respectiv în raport cu dezintegrarea β. Astfel au fost deduse o serie de reguli pentru stabilitatea nucleelor [10].

— La nucleele cu A impar corespunde numai cîte un singur nucleu stabil.

— Pentru A par trebuie să fie stabile nucleele par-pare, iar între ele trebuie să se găsească perechi de izobari stabili aflaţi la un interval de o căsuţă unul de altul.

— Nucleele impar impare nu pot exista timp îndelungat.

Dacă la prima şi a doua regulă excepţiile sînt puţine, regula a treia este puternic încălcată. Se cunosc nuclidele $^{1}_{1}H$, $^{6}_{3}Li$, $^{10}_{5}B$, $^{14}_{7}N$, care sînt foarte stabile. şi au abundenţă mare. Aceasta se explică prin faptul că formula lui Weizsäcker a fost dedusă pe baza modelului picătură al nucleului, care se justifică bine la nuclee formate din număr mare de nucleoni.

În prezent masele atomice se calculează din relaţia :

$$\overline{A} = \sum_{i=1}^{n} A_i a_i$$

unde a_i este abundenţa naturală relativă şi A_i masa izotopului i. Masele izotopice se pot măsura cu o precizie de cinci zecimale şi concentraţiile de asemenea se măsoară foarte precis. Totuşi din cauza variaţiei concentraţiilor izotopice, masele atomice nu se cunosc cu precizie prea mare.

De multe ori la măsurători de concentraţie izotopică trebuie să se definească o concentraţie etalon care se referă la un eşantion recoltat după aumite criterii, dintr-un anumit loc. De exemplu la oxigen se poate lua drept distribuţie normală, distribuţia izotopilor din oxigenul extras din apa oceanului planetar.

Este de aşteptat ca analiza izotopică a rocilor recoltate de pe alte planete să aducă clarificări importante ale unor probleme cosmogonice şi cosmologice.

BIBLIOGRAFIE

1. *Gheorghe Văsaru* : Izotopii stabili, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968.
2. *Florin Bunuş* : Izotopii radioactivi, Ed. ştiinţifică, Buc., 1970.
3. *I. Kirshenbaum* : Physical Properties and Analysis of Heavy Water, New-York, 1951
4. *S. Z. Roghinskii* : Teoreticeschie osnovî izotopîh metodov izucenia himiceschih reacţii, Izd. Ak. Nauk., Moskva, 1956.
5. *H. Birkenfeld, G. Haase, H. Zahn* : Massenspektrometrische Isotopenanalyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1952.
6. *I. E. Starik* : Iadernaia gheohronologhia, Izd. Ak. Nauk, Moskva, 1961.
7. *A. I. Brodskii* : Himia Izotopov, Izd. Ak. Nauk, Moskva, 1957.
8. *A. I. Satenstain* : Izotopnîi analiz vodî, Izd. Ak. Nauk, Moskva, 1957.
9. *K. Rankama, Th. Sahama* : Geochimia, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970.
10. *V. V. Malearov* : Bazele teoriei nucleului atomic, Editura Tehnică, Bucureşti, 1961.

PRINCIPIILE ŞI METODELE ANALIZEI DIMENSIONALE

Ing. *TROFIN IANCU*,* Bacău

În multe cazuri, la studiul fenomenelor complexe care depind de un număr mare de factori diferiţi (căderea de presiune în curgerea turbulentă a fluidelor, încălzirea sau răcirea fluidelor de către peretele tuburilor prin care curg, etc.) nu se pot stabili ecuaţii care să definească aceste fenomene, dar se pot prezenta numai relaţiile dintre mărimi în forma cea mai generală şi anume, sub forma unei funcţii nedeterminate a mărimii căutate de mărimile care o influenţează. La acesta se poate ajunge aplicînd metodele analizei dimensionale.

Studiul mărimilor fizice din punctul de vedere al proprietăţilor dimensionale se numeşte „analiză dimensională". Aplicarea analizei dimensionale prezintă avantaje importante. Astfel, ea permite transformarea uşoară a formulelor dintr-un sistem de unităţi într-altul; indică natura factorilor care intervin în formule, oferă un criteriu de verificare a corectitudinii ecuaţiilor empirice teoretice şi dă indicaţii parţiale asupra relaţiilor care trebuie să fie satisfăcute de variabilele care caracterizează un anumit fenomen fizic.

În general, relaţiile care exprimă matematic fenomenele naturale, independent de complexitatea funcţională a relaţiilor dintre variabilele şi constantele dimensionale care le definesc, se supun la următoarele reguli generale :

1. Cu un sistem coerent de unităţi, ecuaţiile fizice au o valoare generală, independentă de unităţile particulare folosite şi sînt dimensional omogene. 2. Toate variabilele şi constantele dimensionale sînt dimensional reductibile la produse ale mărimilor fundamentale, ridicate la anumite puteri.

Aceste reguli conduc la teorema principală a analizei dimenionale numită şi *teorema* π sau *teorema produselor* care se poate enunţa astfel :

I. Orice relaţie funcţională generală, care leagă între ele n valori, în cazul a m unităţi fundamentale, poate fi reprezentată sub forma unei dependenţe dintre $(n-m)$ relaţii fără dimensiuni ale acestor mărimi, iar în cazul similitudinii — sub forma unei relaţii între $(n-m)$ criterii de similitudine. De asemenea, teorema π o mai putem enunţa şi sub altă formă şi anume :

II. Cea mai generală relaţie posibilă între variabilele care caracterizează un fenomen este o funcţie arbitrară a tuturor produselor nedimensionale independente care se pot forma cu toate variabilele şi parametrii dimensionali — egală cu o constantă.

Analitic : $\varphi\ (q_1, q_2, q_3 \ldots q_n) = \text{const.}$

în care :

$q_1, q_2 \ldots q_n$ — produse nedimensionale independente — care se pot forma din expresiile dimensionale respective.

— Fie, de exemplu un fenomen oarecare reprezentat printr-o relaţie funcţională generală între cinci mărimi fizice :

$$f(\alpha, \beta, \gamma, \tau, \eta) = 0.$$

Presupunînd că toate aceste mărimi $(\alpha, \beta, \gamma, \tau, \eta)$ se exprimă cu ajutorul a trei mărimi fundamentale de exemplu (L, M, T), adică :

---

* Inspectoratul şcolar judeţean

$n = 5$ şi $m = 3$, atunci conform teoremei π, există un număr de $(n-m) = 5-3 = 2$ rapoarte fără dimensiuni şi relaţia funcţională generală poate fi exprimată prin două rapoarte fără dimensiuni, sub forma funcţiei $\varphi(\pi_1, \pi_2) = 0$, unde π_1 şi π_2 sînt rapoartele respective fără dimensiuni.

Teorema π în forma generală, poate fi prezentată în exemplul următor :

— Dacă un fenomen oarecare este caracterizat prin patru mărimi ($n = 4$), atunci relaţia dintre aceste mărimi, se exprimă în forma generală prin ecuaţia :

$$f(\alpha, \beta, \gamma, \tau) = 0, \tag{1}$$

Şi dacă α este mărimea căutată, atunci ecuaţia (1) poate fi scrisă sub forma :

$$\alpha = f_1(\beta, \gamma, \tau) \tag{2}$$

Dacă toate mărimile care intră în ecuaţia (2) sînt exprimate în acelaşi sistem de unităţi, de exemplu în SI, atunci valoarea numerică a mărimii α, pe baza analizei dimensionale, poate fi exprimată sub formă de produs între mărimile care o determină, luate la anumite puteri :

$$\alpha = \beta^x . \gamma^y . \tau^z \tag{3}$$

Considerînd că aceste mărimi sînt exprimate cu ajutorul mărimilor fundamentale L, M, T deci $m = 3$, vom scrie formula dimensională pentru fiecare mărime din ecuaţia (3):

$$[\alpha] = L^a\ M^b\ T^c$$
$$[\beta] = L^d\ M^e\ T^f$$
$$[\gamma] = L^g\ M^k\ T^l$$
$$[\tau] = L^n\ M^p\ T^r$$

Aceste relaţii se înlocuiesc în formula (3) şi obţinem :

$$L^a\ M^b\ T^c = [L^d\ M^e\ T^f]^x . [L^g\ M^k\ T^l]^y . [L^n\ M^p\ T^r]^z$$

Deschizînd parantezele şi grupînd termenii asemenea din membrul doi, se obţine :

$$L^a\ M^b\ T^c = L^{dx+gy+nz} . M^{ex+ky+pz} . T^{fx+ly+rz} \tag{4}$$

Din egalarea exponenţilor mărimilor principale egale din cei doi membri ai ecuaţiei (4), obţinem sistemul :

$$a = dx + gy + nz$$
$$b = ex + ky + pz$$
$$c = fx + ly + rz$$

Avem un sistem de 3 ecuaţii cu 3 necunoscute pe care îl rezolvăm şi găsim valorile exponenţilor.

Dacă admitem că prin rezolvarea sistemului s-a obţinut : $x = A$; $y = B$ şi $z = C$, atunci ecuaţia (3) după înlocuirea lui x, y, z, cu valorile lor, capătă forma :

$$\alpha = \beta^A . \gamma^B . \tau^C \tag{5}$$

Împărţind ambii membrii prin $(\beta^A \cdot \gamma^B \cdot \tau^C)$, ecuaţia (5) se aduce la forma fără dimensiuni :

$$\frac{\alpha}{\beta^A . \gamma^B . \tau^C} = 1, \text{ adică } \varphi\left(\frac{\alpha}{\beta^A . \gamma^B . \tau^C}\right) = 0.$$

Complexul fără dimensiuni $\frac{\alpha}{\beta^A . \gamma^B . \tau^C}$ reprezintă criteriul de similitudine.

Deci cînd o formulă conţine n mărimi dintre care m sînt independente, iar celelalte $n-m$ sînt dependente de primele, se poate ajunge la o formulă de $(n-m)$ criterii adimensionale.

Pentru analiza dimensională, cazul cel mai important este acela în care $n-m = 1$, putîndu-se ajunge în acest caz imediat la relaţia de legătură.

Dacă diferenţa $n-m$ este egală cu zero, adică dacă $n=m$, aplicarea analizei dimensionale nu mai este posibilă şi atunci fie că în rezultatul final trebuie să intre alte combinaţii de mărimi, fie că ecuaţia iniţială nu conţine toate mărimile ce caracterizează fenomenul.

Analiza dimensională poate aduce servicii importante în studiul fenomenelor fizice, mai ales cînd nu se cunosc legile fundamentale ale acestora.

De asemenea, analiza dimensională ne dă posibilitatea verificării legilor fizice, legi ale căror expresii matematice conţin numai termeni echidimensionali ; totodată ea constituie o metodă care permite să se ajungă la relaţii de legătură între mărimile ce caracterizează un fenomen, fără a cunoaşte forma matematică a ec uaţiilor fundamentale ale fenomenului respectiv.

În cele ce urmează se arată modul în care se pot aplica noţiunile de analiză dimensională şi avantajele care decurg din aceasta.

Premisa necesară a analizei dimensionale, este stabilirea prealabilă a tuturor variabilelor şi parametrilor dimensionali care definesc fenomenul.

În rezolvarea problemelor de analiză dimensională în care este angajat un număr mare de variabile, se aplică, pentru simplificarea calculelor, aşa numita — *metodă a grupării*, care constă în următoarele reguli :

1. Se alege un număr de variabile, egal cu numărul mărimilor fundamentale care intervin în problemă, astfel încît variabilele alese să conţină toate mărimile fundamentale. 2. Se formează un grup de produse, constînd fiecare din toate variabilele alese la punctul (1) plus una dintre variabilele rămase. Numărul produselor va fi egal cu numărul variabilelor, minus numărul mărimilor fundamentale.

Pentru a ilustra mai bine metodele analizei dimensionale, în cele ce urmează sînt prezentate cîteva exemple de *aplicaţii ale analizei dimensionale.*

1) *Stabilirea expresiei forţei centrifuge prin analiza dimensională.*

Presupunem că nu cunoaştem încă expresia forţei centrifuge şi plecăm de la ipoteza că această forţă ar depinde de masa corpului, viteza corpului în mişcare de rotaţie şi de raza de rotaţie.

Sînt 4 variabile, deci $n = 4$. Relaţia generală va fi :

$$f(F, m, v, R) = 0$$

Mai întîi întocmim tabelul :

Variabile	*Simbol*	*Dimensiuni în SI*
Forţa	F	$L\ M\ T^{-2}$
Masa	m	M
Viteza	v	$L\ T^{-1}$
Raza	R	L

Se observă că avem 4 variabile şi 3 mărimi fundamentale adică ($m = 3$). Deci sînt posibile $n-m = 1$ expresii nedimensionale independente.

Explicităm relaţia generală în raport cu F :

$F = f_1 (m, v, r)$ a cărei valoare numerică pe baza analizei dimensionale se va exprima sub forma produsului de formă :

$$F = K.m^x \cdot v^y \cdot R^z. \qquad (1)$$

Înlocuind în ecuaţia (1) dimensiunile din tabel, obţinem :

$L\ M\ T^{-2} = K\ (M)^x (L\ T^{-1})^y\ (L)^z$, grupînd vom avea :

$$LMT^{-2} = K \cdot L^{y+z} \cdot M^x \cdot T^{-y}$$

Formăm sistemul :

$$\begin{cases} y + z = 1 \\ x = 1 \\ -y = -2 \end{cases} \qquad \text{Deci :} \qquad \begin{matrix} x = 1 \\ y = 2 \\ z = -1 \end{matrix}$$

Înlocuind aceste valori în relaţia (1) obţinem:

$$F = K \cdot m \cdot v^2 \cdot R^{-1} = K \cdot \frac{m \cdot v^2 \cdot}{R} : K = 1 \text{ şi deci } F = \frac{m \cdot v^2}{R}$$

Expresia forţei centrifuge adusă la forma fără dimensiuni conform teoremei produselor se mai poate scrie :

$$F \cdot m^{\cdot -1} \cdot v^{-2} \cdot R = K = \text{constantă}$$

2. *Deducerea prin analiza dimensională a ecuaţiei generale a gazelor perfecte.*

Ştim că starea unui gaz, este perfect determinată, atunci cînd cunoaştem (P, V, T), a unei mase de gaz (m). Deci, vom putea scrie sub forma cea mai generală legătura dintre aceste variabile sub forma :

$$f(P, V, T, m, R) = 0$$

Alegerea mărimilor fundamentale se face pe baza dimensiunilor :

Variabile	*Simbol*	*Dimensiuni în SI*
Presiunea	P	$L^{-1}\ M\ T^{-2}$
Volumul	V	L^3
Temperatura	T	θ
Masa	m	M
Constanţa gazului	R	$L^2\ M\ T^{-2}\ \theta^{-1}$

Deci, $n = 5$ şi $m = 4$, rezultă $n-m = 1$

Explicităm în raport cu P :

$$P = f_1 (V,\ T,\ m,\ R,) = 0$$

$P = K \cdot V^x \cdot T^{\cdot y}\ m^z R^t$, înlocuind dimensiunile obținem :

$$L^{-1}M\ T^{-2} = K\ (L^3)^{\ x} \cdot (\theta)^y \cdot (N)^z \cdot (L^2\ M \cdot T^{-2}\ \theta^{-1})^t$$

$$L^{-1}\ M\ T^{-2} = K\ L^{3y+2t} \cdot M^{z+t} \cdot T^{-2t} \cdot \theta^{y-t}$$

Rezolvăm sistemul :

$$\begin{cases} 3x + 2t = -1 & x = -1 \\ z+t = 1 & y = 1 \\ y-t = 0 & z = 0 \\ -2t = -2 & t = 1 \end{cases}$$

Înlocuind obținem :

$$P = K \cdot V^{\cdot -1}\ T \cdot m^0\ R, \text{ adică } P = K \frac{R \cdot T}{V} \quad \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = K = \text{Const.} = n$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

3) *Să se găsească forma relației care exprimă viteza de propagare a unei vibrații într-un mediu elastic.*

Să presupunem că viteza de propagare a vibrației depinde de elasticitatea mediului, densitatea mediului și de temperatură.

$$(1)\ f(v, E,\ \rho,\ T) = 0$$

$$v = f_1\ (E,\ \rho,\ T), \text{ deci:}$$

$$(2)\ v = K \cdot E^x \cdot \rho^y \cdot T^z$$

Variabile	*Simbol*	*Dimensiuni în SI*
— Viteza	V	$L\ T^{-1}$
— Modul de elasticitate	E	$L^{-1}M\ T^{-2}$
— Densitate	ρ	$L^{-3}M$
— Temperatură	T	θ.

Înlocuim dimensiunile în ecuația (2) și obținem :

$$L\ T^{-1} = K\ (L^{-1}\ M\ T^{-2})^x \cdot (L^{-3}\ M)^y \cdot \theta^z$$

$$L\ T^{-1} = K\ L^{-x-3y} \cdot M^{x+y} \cdot T^{-2x} \cdot \theta^z$$

$$\begin{cases} -x-3y = 1 & \\ x + y = 0 & \text{adică: } x = \dfrac{1}{2} \\ -2x = -1 & y = -\dfrac{1}{2} \\ z = 0 & z = 0 \end{cases}$$

Relaţia (2) devine:

$$v = k \cdot E^{\frac{1}{2}} \cdot \rho^{-\frac{1}{2}} \cdot T^0 = KE^{\frac{1}{2}} \cdot \rho^{-\frac{1}{2}} = K \frac{E^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} = K \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

$K = 1$, deci $v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$ (formula lui Newton).

4. *Rezistenţa la înaintarea corpurilor în fluide*

Presupunem că în acest fenomen intervin variabilele : viteza fluidului, densitatea fluidului şi aria secţiunii transversale a corpurilor.

$$(1)\quad f(F, v, \rho, A) = 0$$

$$F = f_1 (v, \rho, A), \text{ adică :}$$

$$(2)\quad F = K \cdot v^x \cdot \rho^y A^z,$$

Variabile	*Simbol*	*Dimensiuni în SI*
— Forţa	F	$L \cdot M \cdot T^{-2}$
— Viteza	v	$L \cdot T^{-1}$
— Densitatea	ρ	$L^{-3}\ M$
— Aria	A	L^2

Înlocuim dimensiunile în ecuaţia (2) şi obţinem :

$$L\ M\ T^{-2} = K\ (L\ T^{-1})^x \cdot (L^{-3}\ M)^y \cdot (L^2)^z$$

$$L\ M\ T^{-2} = K \cdot L^{x-3y+2z}\ M^y \cdot T^{-x}$$

Rezolvăm sistemul $\begin{cases} x - 3y + 2z = 1 \\ y = 1 \\ -x = -2 \end{cases}$ $\begin{matrix} x = 2 \\ y = 1 \\ z = 1 \end{matrix}$

Relaţia (2) devine :

$F = K\ v^2 \cdot \rho \cdot A$. Pentru a pune în evidenţă presiunea dinamică, vom înmulţi şi împărţi cu 2 în al doilea membru :

$F = 2K \cdot A\ \frac{\rho \cdot v^2}{2}$. Notînd $2\ K = C$, relaţia capătă forma :

$$\boxed{F = \frac{C}{2} A \cdot \rho \cdot v^2}$$

Formula lui Newton, ce exprimă rezistenţa la înaintarea corpurilor în fluide.

APLICAREA ANALIZEI DIMENSIUNILOR IN DESCRIEREA FENOMENELOR FIZICE

*CLAUDIU GEORGESCU, ILIE IVANOV,** Bucureşti

Studierea legilor care guvernează evoluţia fenomenelor naturale impune o cercetare amănunţită asupra efectelor observabile generate de aceste fenomene.

Pornind de la această necesitate obiectivă, fizica apelează la noţiunea de „mărime fizică" în scopul descrierii calitative şi cantitative a efectului. Dintr-o mulţime de astfel de mărimi fizice, toate de aceeaşi natură, se poate alege una pe care o vom folosi ca „unitate de comparaţie". Operaţia de comparare a tuturor mărimilor din mulţime cu această unitate de comparaţie poartă denumirea de *măsurare* a mărimilor considerate, iar unitatea de comparaţie se numeşte *unitate de măsură.*

În procesul de măsurare totdeauna este nevoie de a ne rezerva un set de mărimi numite *fundamentale,* astfel încît să ne putem folosi de ele şi numai de ele (mărimi necesare şi suficiente) pentru realizarea măsurătorilor pe care ni le-am propus. În cele ce urmează vom prezenta fiecare mărime printr-un simbol ales convenţional şi fie deci M_1, $M_2 \ldots M_n$ simbolurile a n mărimi. Spunem că mărimile M_1, $M_2 \ldots M_n$ sînt *liniar independente* dacă egalitatea:

$$\alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \ldots + \alpha_n M_n = 0 \qquad (1)$$

cu $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ constante reale, are loc numai atunci cînd $\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_n = 0$. Am amintit această definiţie din algebră întrucît mărimile fundamentale se recrutează dintre mărimile liniar independente (lungime, masă, intensitate a curentului, timp, etc.). Unităţile de măsură ale mărimilor fundamentale se numesc *unităţi fundamentale.* Deseori, în studiul fenomenelor fizice mărimile fundamentale apar în expresii matematice complicate şi pentru simplificarea calculelor se introduc aşa numitele *mărimi fizice derivate* (viteză, acceleraţie, capacitate calorică, vector Umov-Poynting, etc.) construite cu mărimile fundamentale. Unităţile de măsură ale acestor mărimi se numesc *unităţi derivate.* Un complex de unităţi fundamentale şi derivate formează un *sistem de unităţi.* Mărimile fundamentale ale unui sistem de unităţi alcătuiesc *baza* acelui sistem.

Fie X o mărime derivată şi $M_1, M_2, \ldots, M_j$, o bază. Întrucît mărimea X se construieşte din mărimile bazei, în expresia matematică a mărimii X va intra fiecare element al bazei ridicat la o putere raţională, deaceea vom numi produsul de puteri $M_1^{a_1} \cdot M_2^{a_2} \ldots M_j^{a_j}$, *dimensiunea* mărimii X şi o vom nota $[X] = M_1^{a_1} \cdot M_2^{a_2} \ldots M_j^{a_j}$ ($a_1, a_2, \ldots a_j$ exponenţi raţionali) înţelegînd prin aceasta că dimensiunea mărimii X în mărimea M_2 este a_1, în mărimea M_2 este a_2 ş.a.m.d.

Alegerea mărimilor fundamentale se face în concordanţă cu considerarea celor mai generale proprietăţi ale materiei. Spaţiul şi timpul sînt coordonate ale oricărui proces fizic. Masa este şi ea o caracteristică intrinsecă a materiei. Este — prin urmare — natural ca lungimea, timpul şi masa să fie luate ca mărimi fundamentale în construirea unui sistem de unităţi.

* Institutul de Fizică Atomică

Fie :

$$[X] = M_1^{a_1} \cdot M_2^{a_2} \dots M_j^{a_j} \tag{3}$$

relaţia ce determină dimensiunea mărimii X (numită şi *formulă dimensională*) în baza $M_1, M_2, \dots, M_j$ şi fie $M_1', M_2', \dots, M_j'$ o altă bază. Raportat la noua bază avem relaţiile :

$$\begin{aligned} [M_1] &= M_1'^{\alpha_{11}} \cdot M_2'^{\alpha_{12}} \dots M_j'^{\alpha_{1j}} \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ [M_j] &= M_1'^{\alpha_{j1}} \cdot M_2'^{\alpha_{j2}} \dots M_j'^{\alpha_{jj}} \end{aligned} \tag{4}$$

care introduse în (3) conduc la :

$$[X] = M_1'^{a_1'} \cdot M_2'^{a_2'} \dots M_j'^{a_j'} \tag{4'}$$

în care exponenţii $a_1', a_2', \dots a_j'$ sînt daţi de :

$$\begin{cases} a_1' = \alpha_{11}a_1 + \alpha_{21}a_2 + \dots + \alpha_{j1}a_j \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ a_j' = \alpha_{1j}a_1 + \alpha_{2j}a_2 + \dots + \alpha_{jj}a_j \end{cases} \tag{5}$$

Dacă pentru descrierea completă a unui proces fizic ne sînt necesare $n+1$ mărimi fizice independente $x_1, x_2, \dots, x_n, y$ şi dacă $M_1, M_2, \dots, M_j$ formează baza sistemului de unităţi se poate defini o matrice numită *matrice dimensională* :

	x_1	x_2	. . . . .	x_j	y
M_1	α_{11}	α_{12}	. . . . .	α_{1j}	α_1
M_2	α_{21}	α_{22}		α_{2j}	α_2
⋮	⋮	⋮		⋮	⋮
M_j	α_{j1}	α_{j2}		α_{jj}	α_j

(6)

cu următoarea interpretare :

$$\begin{aligned} x_i &= M_1^{\alpha_{1i}} \cdot M_2^{\alpha_{2i}} \dots M_j^{\alpha_{ji}} \qquad i = 1, 2, \dots, j \\ y &= M_1^{\alpha_1} \cdot M_2^{\alpha_2} \dots M_j^{\alpha_j} \end{aligned} \tag{6'}$$

Cu toate că $x_1, x_2 \dots, x_j, y$ sînt mărimi fizice independete, descrierea unui proces fizic implică corelarea funcţională a acestor mărimi şi studiul variaţiei uneia — să zicem y — funcţie de variaţia celorlalte ($x_1, x_2, \dots x_j$ în cazul nostru). Analiza dimensiunilor rezolvă parţial această problemă în sensul că ea nu permite întotdeuna obţinerea unei soluţii complete şi mai mult, nu redă nici mecanismul intim al fenomenului.

Succesul acestei metode de investigare matematică a proceselor fizice, apare în special în rezolvarea unor probleme de mecanica fluidelor, a deformaţiilor, în teoria electromagnetică, a transmisiei de căldură, etc. Uneori chiar dacă nu rezolvă complet o problemă, reduce totuşi numărul variabilelor presupuse a descrie procesul fizic considerat.

Metoda pornește de la premiza că, pentru ca o ecuație (care descrie un proces fizic oarecare) să fie valabilă, ea trebuie să fie omogenă dimensional, în sensul că, schimbarea sistemului de unități să nu modifice forma ecuației.

Prima etapă în utilizarea acestei metode constă în alegerea variabilelor care intervin în procesul fizic considerat. În acest sens trebuiesc luate numai variabilele independente (mărimile fizice independente).

Introducerea unor variabile suplimentare (care nu participă la procesul fizic) ca și omiterea unora care în mod logic influențează fenomenul, conduc la un impas în rezolvarea problemei și de cele mai multe ori la un rezultat incomplet sau eronat. Fiind subordonată teoriilor fizice, analiza dimensiunilor implică necesitatea ca fenomenul ce urmează a fi studiat să țină de domeniul unei teorii fizice deja stabilite.

A doua etapă o constituie formarea unui sistem complet de produse fără dimensiuni notate „[ ]". În acest sens se demonstrează că exponenții acestor produse fără dimensiuni (numite deseori „de dimensiune zero") alcătuiesc o soluție a unui sistem liniar și omogen de ecuații algebrice. Cu alte cuvinte dîndu-se :

$$\begin{aligned} y &= f(x_1, x_2, \ldots, x_n) \\ [x_1] &= M_1^{\alpha_{11}} \cdot M_2^{\alpha_{12}} \ldots M_j^{\alpha_{1j}} \\ [x_2] &= M_1^{\alpha_{21}} \cdot M_2^{\alpha_{22}} \ldots M_j^{\alpha_{2j}} \\ &\vdots \\ [x_n] &= M_1^{\alpha_{n1}} \cdot M_2^{\alpha_{n2}} \ldots M_j^{\alpha_{nj}} \end{aligned} \tag{7}$$

se pot forma produse $\pi(i) = x_1^{\varepsilon_1} \cdot x_2^{\varepsilon_2} \ldots x_k^{\varepsilon_k} \cdot x_i$, $i = k+1, k+2, \ldots, n$ cu $[\pi(i)]_{i=k+1,\ldots,n} = [\ ]$ (adică de dimensiune nulă) în care k este rangul matricii (6), iar $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_k (k \leqslant j)$ reprezintă soluția sistemului :

$$\begin{cases} \alpha_{11}\varepsilon_1 + \alpha_{21}\varepsilon_2 + \ldots + \alpha_{k1}\varepsilon_k = 0 \\ \alpha_{12}\varepsilon_1 + \alpha_{22}\varepsilon_2 + \ldots + \alpha_{k2}\varepsilon_k = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \alpha_{1j}\varepsilon_1 + \alpha_{2j}\varepsilon_2 + \ldots + \alpha_{kj}\varepsilon_k = 0 \end{cases} \tag{8}$$

În final trebuie aranjat soluția problemei să fie exprimată în așa fel încît soluția problemei să fie exprimată printr-o ecuație omogenă dimensional.

La baza analizei dimensiunilor stă teorema π dată pentru prima dată de Buchingham (B2).

În cele ce urmează vom ilustra prin exemple concrete afirmațiile teoretice enunțate mai sus.

Exemplul 1. Să se determine frecvența de vibrație transversală a unui fir întins.

Mărimile fizice care determină frecvența de vibrație transversală a firului sînt : lungimea l, modulul de elasticitate E, densitatea liniară ρ_l. Matricea dimensională (6) se scrie așadar :

	l	E	ρ_e	ν
L	1	1	−1	0
M	0	1	1	0
T	0	−2	0	−1

Rangul matricii este 3, numai trei dintre ecuațiile (6′) scrise cu această matrice vor fi independente. Avem așadar trei unități fundamentale ($j = 3$). Aplicînd teorema Buchingham, există un singur produs fără dimensiuni cu $f(\pi) = 0$ și $\pi = l^{\varepsilon_1} \cdot E^{\varepsilon_2} \cdot \rho_l^{\varepsilon_3} \cdot \nu$, în care ε_1, ε_2, ε_3 sînt dimensiunile lui π în lungime, modul de elasticitate și densitate liniară.

Avem deci $[\pi] = [\ ]$, care implică $[l^{\varepsilon_1} E^{\varepsilon_2} \rho_l^{\varepsilon_3} \cdot \nu] = [\ ]$. Lucrînd în sistemul de dimensiuni LMT avem :

$$[(L)^{\varepsilon_1}(LMT^{-2})^{\varepsilon_2}(L^{-1}M)^{\varepsilon_3}T^{-1}] = [\ ]$$

sau ceea ce este totuna :

$$L^{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3} \cdot M^{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \cdot T^{-2\varepsilon_2 - 1} = [\ ]$$

care conduce la sistemul de ecuații :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 = 0 \\ \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0 \\ -2\varepsilon_1 - 1 = 0 \end{cases}$$

cu soluțiile : $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = -\frac{1}{2}$ și $\varepsilon_3 = \frac{1}{2}$.

Întrucît :

$$[l \cdot E^{-\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{1}{2}} \cdot \nu] = [\ ]$$

rezultă :

$$l\nu\sqrt{\frac{m}{E}} = k$$

(k, constantă ce se determină pe alte căi) din care :

$$\nu = \frac{k}{l}\sqrt{\frac{E}{\rho_l}} \tag{9}$$

Folosind și alte procedee teoretice și experimentale de stabilire a dependenței mărimii ν de celelalte mărimi, se găsește $k = \frac{1}{2}$ și relația (9) se scrie :

$$\nu = \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{E}{\rho_l}} \tag{10}$$

În exemplul următor vom arăta ce se întîmplă atunci cînd nu se selectează cu atenție variabilele liniar independente.

Exemplul 2. Să se determine raza taiectoriei unui electron ce pătrunde într-un cîmp magnetic uniform, perpendicular pe direcția acestuia.

Vom lucra în sistemul de dimensiuni LMTI deoarece se pare că acest proces fizic este caracterizat de viteza, masa și sarcina electronului, intensitatea cîmpului magnetic și permeabilitatea magnetică, variabile alături de care vom considera raza cerută a fi determinată. Matricea dimensională (6′) se scrie :

	r	v	m	e	H	μ
L	1	1	0	0	−1	1
M	0	0	1	0	0	1
T	0	−1	0	1	0	−2
I	0	0	0	1	1	−2

Conform teoremei Buckingham va trebui să găsim cele două produse fără dimensiuni π_1 și π_2, independente, pentru care avem $f(\pi_1, \pi_2) = 0$. Fie așadar :

$$\pi_1 = r v^{\varepsilon_1} \cdot m^{\varepsilon_2} \cdot e^{\varepsilon_3} \cdot H^{\varepsilon_4}$$

$$\pi_2 = \mu v^{\chi_1} \cdot m^{\chi_2} \cdot e^{\chi_3} \cdot H^{\chi_4}$$

Condițiile $[\pi_1] = [\ ]$ și $[\pi_2] = [\ ]$ conduc la sistemele de mai jos între exponenții $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ și $\chi_1, \chi_2, \chi_4, \chi_3$:

$$\begin{cases} \varepsilon_1 + \varepsilon_4 + 1 = 0 \\ \varepsilon_2 + \varepsilon_4 = 0 \\ -\varepsilon_1 + \varepsilon_3 - 2\varepsilon_4 = 0 \\ \varepsilon_3 - 2\varepsilon_4 = 0 \end{cases} \quad \text{și}$$

$$\begin{cases} \chi_1 - \chi_4 + 1 = 0 \\ \chi_2 + 1 = 0 \\ -\chi_1 + \chi_3 - 2 = 0 \\ \chi_3 + \chi_4 - 2 = 0 \end{cases}$$

cu soluțiile :

$$\varepsilon_1 = 0,\ \varepsilon_2 = 1,\ \varepsilon_3 = -2,\ \varepsilon_4 = -1,$$

$$\chi_1 = -\frac{1}{2},\ \chi_2 = -1,\ \chi_3 = \frac{3}{2},\ \chi_4 = \frac{1}{2}$$

care dau produsele :

$$\pi_1 = \frac{rm}{He^2} \qquad \pi_2 = \frac{\mu}{v}\sqrt{\frac{e^3 \cdot H}{v}}$$

Ecuația :

$$f\left(\frac{rm}{He^2},\quad \frac{\mu}{m}\sqrt{\frac{e^3\cdot H}{v}}\right)=0$$

se poate rezolva în funcție de variabila $\frac{\mu}{m}\sqrt{\frac{e^3H}{v}}$ și se găsește astfel:

$$r=\frac{e^2H}{m}\,g\left(\frac{\mu}{m}\sqrt{\frac{e^3\,H}{v}}\right).$$

A apărut astfel funcția g, despre care nu se știe deocamdată nimic. Dacă se observă însă că încă din start am omis faptul că r și v nu sînt mărimi independente, notînd $\frac{v}{r}=\omega$, vor rămîne cinci mărimi liniar independente și patru mărimi fundamentale, deci va trebui să aflăm un singur produs fără dimensiuni, pe care să-l considerăm a fi :

$$\pi=\omega^{\varepsilon_1}\cdot m^{\varepsilon_2}\cdot e^{\varepsilon_3}\cdot H^{\varepsilon_4}\cdot\mu$$

Matricea dimensională fiind acum :

	ω	m	e	H	μ
L	0	0	0	−1	1
M	0	1	0	0	1
T	−1	0	1	0	−2
I	0	0	1	1	−2

obținem pentru exponenții ε_1, ε_2, ε_3 și ε_4 sistemul :

$$\begin{cases} & & & -\varepsilon_4+1=0\\ & \varepsilon_2 & & +1=0\\ -\varepsilon_1 & & +\varepsilon_3 & -2=0\\ & & \varepsilon_3+\varepsilon_4 & -2=0 \end{cases}$$

cu soluția : $\varepsilon_1=\varepsilon_2=-1$; $\varepsilon_4=\varepsilon_3=1$. Avem așadar :

$$f\left(\frac{\mu eH}{\omega m}\right)=0,$$

care cere ca $\frac{\mu eH}{\omega m}=k$, din care rezultă (ținînd seama că $\omega=\frac{v}{r}$):

$$r=k\,\frac{mv}{\mu eH}$$

Prin alte mijloace, k se găsește a fi 1 și dacă în plus fenomenul se petrece în vid ($\mu=1$), se obține :

$$r=\frac{mv}{eH}$$

adică raza orbitei electronului este proporțională cu viteza cu care pătrunde în cîmpul H și invers proporțională cu intensitatea H a cîmpului magnetic. Analiza dimensiunilor așadar, se pretează la rezolvarea problemelor de fizică cu toate calitățile și limitările ei, unele dintre acestea amintite deja în expunere. Această metodă matematică de investigare a fenomenelor fizice cere cunoașterea prealabilă a fenomenului respectiv, a mărimilor fizice care influențează evoluția fenomenului dînd posibilitatea selectării acelor mărimi fizice care-l caracterizează, stabilind forma generală a ecuațiilor care-l descriu.

BIBLIOGRAFIE

1. *Langhaar, H. L.* — „Analyse dimensionelle et théorie des magnettes" Paris Dumond 1956
2. *Palacios, Julio* — „Analyse dimensionnelle" — Paris, Gauthier — Villars, 1960;
3. *Sena, L. A.* — „Units of physical quantities and their dimensions" — Mir publishers, Moscow, 1972;
4. *Oncescu, M.* — „Mărimi și unități în fizică" vol. I, Editura tehnică, București 1955;
5. *Iscrulescu, I.*; *Ispasoiu, Gh*; *Petrescu, V*; — „Sistemul Internațional de unități de măsură" — Editura Tehnică, București, 1970.
6. *Jupp, E. W.* — „An introduction to dimensional method" — London, 1962;
7. *Pankhurst, R. C.* — „Dimensional analysis and scale factors" — London, 196.

TAUTOMERIA NITRO—ACI—NITRO

Prof. *BRÎNZAN GHEORGHE*, Craiova

În acest articol se va prezenta o sistematizare a materialului existent în literatură cu privire la tautomeria nitro-aci-nitro cuprinzînd considerații asupra acidității nitro-derivaților, stabilității și structurii tautomerilor, constantelor de ionizare ale tautomerilor și constantelor de echilibru tautomer, precum și unele date cu privire la comportarea chimică a tautomerilor, în special a formelor aci și posibilitățile de evidențiere a acestora.

Este bine cunoscut faptul că nitroparafinele primare și secundare există în două forme tautomere, nitro și aci, amîndouă manifestînd proprietăți acide și care dau naștere prin ionizare unuia și aceluiași anion.

Echilibrul tautomer poate fi prezentat astfel :

$$\underset{\text{forma nitro}}{\overset{R}{\underset{R'}{\rangle}}CH - NO_2} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{ion aci}}{\overset{R}{\underset{R'}{\rangle}}C = NO_2^-} + H_3O^+ \rightleftarrows \underset{\text{forma aci}}{\overset{R}{\underset{R'}{\rangle}}C=NO_2H} + H_2O \qquad (1)$$

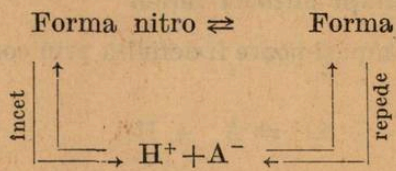
unde R și R′ pot fi atomi de hidrogen, grupări alchil sau aril. Din considerații cinetice se poate trage concluzia că echilibrul dintre formele nitro și aci este stabilit prin intermediul ionului aci. Primele date din literatură cu privire la existența acestei tautomerii se pare că sînt al lui Hantzsch și Schultz din anul 1896 (deși au mai existat unele publicații cu privire la aci-nitroderivați) care au izolat o a doua formă a fenil-nitrometanului. În locul uleiului galben bine cunoscut, greu solubil în alcalii apoase, ei au regăsit prin acidulare atentă a soluției alcaline, o substanță acidă slab

colorată, cristalină, mai solubilă în apă, care după un timp s-a transformat în uleiul galben. Forma uleioasă, care după tratarea cu hidroxid de sodiu prezenta o reacţie neutră, a fost numită pseudo-acid, în timp ce izomerul cristalin a fost denumit forma aci, deoarece acesta se manifestă ca un acid adevărat.

$$\underset{\text{Pseudo-acid}}{Ph - CH_2 - NO_2} \qquad \underset{\text{Acid nitronic}}{Ph - CH = NO - OH}$$

Hantzsch, ceva mai tîrziu, a arătat că schimbarea spontană de la acid la pseudo-acid în soluţie apoasă poate fi pusă în evidenţă prin scăderea conductibilităţii electrice. De remarcat este faptul că imediat după tratarea sării nitro-derivatului cu o cantitate echivalentă de acid clorhidric, soluţia este acidă. După un timp soluţia devine neutră, deoarece are loc regenerarea compusului nitro. Astfel a devenit şi mai evidentă existenţa unor nitroderivaţi în cele două forme. Forma normală, stabilă, care prin intermediul sării de sodiu şi a unui acid tare se transformă în forma aci, acidă instabilă, şi după un timp trece în forma normală.

Aceste fapte au permis exprimarea următorului echilibru :



(2)

Ecuaţiile (1 şi 2) exprimă de fapt o izomerie de echilibru, deci o tautomerie, similară tautomeriei ceto-enolice de care se diferenţiază prin faptul că echilirbul tautomer este stabilit repede. Interpretarea echilibrului (2) a avut de suferit pentru o perioadă, datorită unei teorii eronate cu privire la aciditatea nitroderivaţilor propusă de Hantzsch şi Basth. Aceştia au arătat că o soluţie apoasă de nitrometan nu este acidă şi nu are o conductibilitate măsurabilă, iar soluţia sării sale de sodiu este puţin hidrolizată încît ar corespunde unui acid de tărie medie.

Autorii au ajuns la această concluzie datorită faptului că constanta de ionizare (K_n) a nitroderivatului dizolvat în apă este mică, în timp ce prin hidroliza sării s-a pus în evidenţă o constantă (K_{aci}) mult mai mare. Forma nitro a fost astfel considerată, nu ca un acid adevărat ci ca un pseudo-acid, iar forma aci a fost considerată adevăratul acid de la care a derivat sarea. În sprijinul acestei teorii a pseudo-aciditătii, autorii au prezentat date şi pentru alţi compuşi similari nitrometanului în comportare, compuşi care deşi nu prezintă un caracter acid, formează totuşi săruri în general nehidrolizabile.

Kauffmann şi apoi Zawidzki au documentat că teoria este contrară legii acţiunii maselor : adică determinările au fost făcute în condiţiunile unui echilibru chimic stabilit, constanta de ionizare obţinută, fie prin măsurarea conductibilităţii soluţiei ,fie prin hidroliza sării trebuie să fie constanta aparentă de ionizare (K_{ap}). Ley şi Hantzsch reluînd aceste studii, respectiv comportarea nitrometanului, au găsit, contrar concluziilor prealabile şi în acord cu consideraţiile corecte, că constantele de ionizare măsurate prin cele două metode sînt identice (în limita erorilor experimentale) rezultate date în tabelul 1.

Tabelul 1 — Valorile costantelor aparente de ionizare (K_{ap}), constantele de ionizare ale formelor normale (K_n), formele aci (K_{aci}) și ale echilibrelor tautomere (K_i) la 25°C.

Denumirea substanței	K_{ap}	K_m	K_{ac2}	K_i
Nitrometan	$6{,}1.10^{-11}$	$6{,}1.10^{-11}$	$5{,}6.10^{-4}$	$1{,}1.10^{-7}$
Nitroetan	$3{,}5.10^{-9}$	$3{,}5.10^{-9}$	$3{,}9.10^{-5}$	$8{,}9.10^{-5}$
Nitropropan	$1{,}0.10^{-9}$			
2Nitropropan	$2{,}1.10^{-8}$	$2{,}1.10^{-8}$	$7{,}7.10^{-6}$	$2{,}75.10^{-3}$
1,1 Dinitropropan	$2{,}2.10^{-6}$	$2{,}3.10^{-6}$	$8{,}0.10^{-5}$	5.10^{-2}
1,1 Dinitroetan	$5{,}2.10^{-6}$	$5{,}4.10^{-6}$	$1{,}0.10^{-4}$	4.10^{-2}
Fenil nitrometan		$1{,}6.10^{-7}$	$1{,}3.10^{-4}$	

Considerații asupra acidității nitroderivaților

Aciditatea unor compuși poate fi definită prin constanta de echilibru a următoarei reacții :

$$AH \rightleftarrows A^- + H^+ \qquad (3$$

S-a tras concluzia că în general, aciditatea nitroderivaților trebuie constatată prin determinări experimentale asupra echilibrului ecuației (3) în soluție. Anionul A — poate fi definit ca o specie încărcată negativ purtînd sarcina (parțial) la unul sau mai mulți atomi. Anionul este în general stabilizat prin gruparea NO_2 puternic atrăgătoare de electroni. Contribuția cea mai importantă la această stabilizare o dă localizarea unei sarcini negative la un atom mai electronegativ decît carbonul și anume oxigenul. În tabelul 1 sînt date cîteva constante de ionizare în apă. Din valorile acestor constante se observă că aciditatea nitroalcanilor este inversă aceleia prevăzută pe baza efectului respingător de electroni al grupărilor alchil :

$$(CH_3)_2 - CH - NO_2 > CH_3 - CH_2 - NO_2 > CH_3 - NO_2$$

Această anomalie a fost explicată de Streitwieser și Hommons astfel : nitro-alcanii sînt în echilibru cu formele tautomere aci-nitro conform ecuației (1).

Dacă se reprezintă energia liberă (fig. 1) se observă că forma aci-nitro a nitrometanului este cu 9,5 kcal/mol mai puțin stabilă decît forma nitro pe cînd în cazul 2-nitropropanului diferența este de numai 3,5 kcal/mol. Grupările metil deci, stabilizează formele aci-nitro într-un mod similar stabilizării aduse de substituenții grefați pe dublele legături. Stabilitatea acestora este explicată printr-o hiperconjugare, precum și prin diferența de energie dintre legăturile:

$$C_{sp^2} - C_{sp^2} \text{ și } C_{sp^3} - C_{sp^3}$$

Urmărind constantele de aciditate ale formelor aci-nitro, se observă o descreştere a acidităţii în ordinea inversă celei arătate la formele normale, în acord cu efectul respingător de electroni al grupărilor metil:

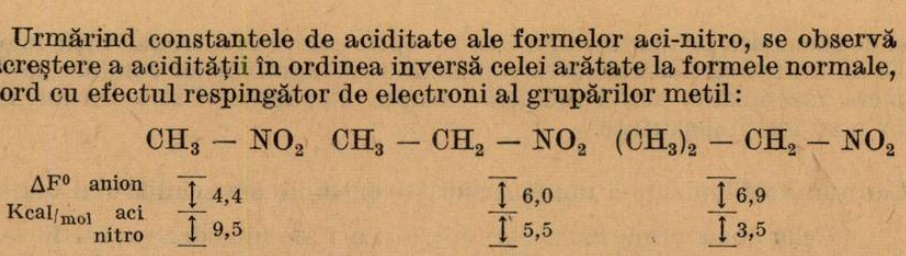
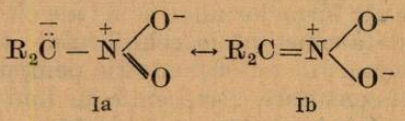


Fig. 1

Pe baza consideraţiilor de mai sus, în următoarele două structuri limită mai importante ale anionului nitro-alchil substituenţii:



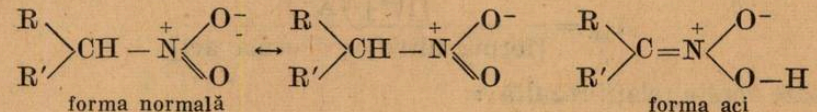
Ia Ib

alchil micşorează stabilitatea lui (Ia) datorită efectului lor respingător de electroni, iar (Ib) se stabilizează datorită acestor grupări fixate pe dublele legături. Dealtfel în (Ib) sarcina negativă este localizată pe un atom de oxigen (mai electronegativ) şi ca atare această structură se stabilizează. Din cele expuse se observă că deosebirea între un „pseudo-acid", cum este forma normală a unui nitroderivat şi un „acid adevărat" cum este forma aci, nu este fundamentală.

Ambele forme trebuie considerate ca acizi adevăraţi, fiecare existent într-un echilibru conform ecuaţiei (3). Singura deosebire care se remarcă între nitro-derivat şi un acid obişnuit este aceea că primul se neutralizează încet la tratarea cu o bază şi se regenerează încet din sarea sa.

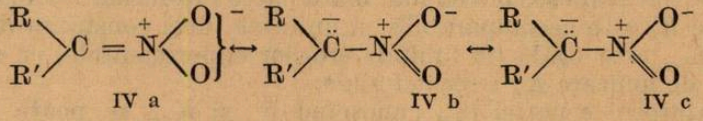
Structura tautomerilor

Celor două forme izomere ale nitroderivaţilor primari şi secundari li se atribuie următoarele formulări:



forma normală IIa — IIb — forma aci III

Nitroderivatul primar sau secundar se consideră în general a i un hibrid de rezonanţă la care contribuie în mod egal structura II a şi II b. Anionul este un ion izomer la care participă următoarele structuri limită:



IV a IV b IV c

Prin urmare deşi există forme neionizate ale nitroderivaţilor, există doar un singur anion şi deci numai o sare. Dintre toate aceste forme, structura III a formei aci şi IV-a a anionului nu au fost luate în considerare mult timp. În anul 1947 şi 1948, Kornblum şi colaboratorii au arătat că apariţia incompletă a racemizării s-a datorat unei incomplete neutralizări

și de asemenea prezenței impurităților optic-active în nitroderivații folosiți. Ei au arătat că neutralizarea completă a nitroderivaților conduce la completa racemizare, astfel îndoielile asupra inexactității structurilor II și IV a au fost îndepărtate.

Constanta de ionizare a tautomerilor și constante ale echilibrului tautomer

Celor două forme tautomere nitro și aci ale nitroderivaților li se pot determina constantele de aciditate, iar echilibrul tautomer poate de asemenea să fie exprimat printr-o constantă. Ley și Hantzsch determină pentru prima dată, conductometric, constantele de ionizare ale unor astfel de nitroderivați (pseudo-acizi).

Turnbull și Maron, au determinat, prin metode potențiometrice, constantele de ionizare ale formelor nitro și aci ale cîtorva mono-nitroparafine și au calculat totodată constantele echilibrului tautomer ale acestora. Belew și Hepler determină, tot potențiometric pentru 1,1 dinitropropan și 1,1 dinitroetan aceleași constante : aparentă de ionizare (K_{ap}), constanta de echilibru tautomer (K_i) și constanta de ionizare a formei nitro normale, folosind relațiile de mai jos, în care expresiile din paranteză reprezintă activitățile sau concentrațiile respective, avînd la bază ecuația (2) :

$$K_i = \frac{[\text{forma aci}]}{[\text{forma nitro}]} \tag{4}$$

$$K_n = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[\text{forma nitro}]} \tag{5}$$

$$K_{aci} = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[\text{forma aci}]} \tag{6}$$

Dacă se lasă suficient timp ca sistemul să ajungă la echilibru, nitroderivatul poate avea o constantă de ionizare acidă aparentă, dată de ecuația : (7)

$$K_{ap} = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[\text{forma nitro}] + [\text{forma aci}]} \tag{7}$$

Din toate aceste relații rezultă :

$$K_n = K_i . K_{aci} \tag{8}$$

$$K_{ap} = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[\text{forma nitro}]\,[1+K_i]} = \frac{K_n}{1+K_i} = \frac{K_i . K_{aci}}{1+K_i} \tag{9}$$

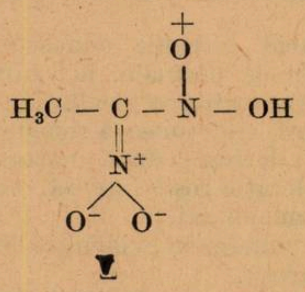
Dacă nitroderivatul este în cea mai mare parte sub forma nitro, constanta de ionizare K_i este necomparabilă cu unitatea, deci constanta de ionizare aparentă K_{ap} este egală (în limitele erorilor experimentale) cu adevărata constantă de ionizare K_n a formei nitro.

Cu ajutorul ecuației (8), cunoscînd K_n și K_{aci} se poate ajunge la constanta echilibrului tautomer, K_n se determină ușor experimental în general potențiometric. Pentru determinarea lui K_{aci} se poate recurge la o dozare cu brom a formei aci (la 0°C), metodă aplicată și la studiul echilibrului ceto-enolic. La K_{aci} se poate ajunge prin determinarea potențiometrică a constantei de ionizare a acidului nitronic format la tratarea

sării nitroderivatului cu o cantitate potrivită de acid tare, înainte ca acesta să fi suferit o transformare apreciabilă în forma nitro normală.

Prin determinările acestor constante la diferite temperaturi, s-a tras concluzia că constantele de ionizare ale formelor aci nu variază sensibil cu temperatura între 18° și 35°C. Din tabelul 2 — reiese că proporția de forma aci în echilibrul tautomer (K_i.100) este foarte mică în cazul nitroparafinelor : 0,000011% în cazul nitrometanului, 0,0089% în cazul nitroetanului 0,275% în cazul 2 — nitropropanului și mai mare în cazul dinitroparafinelor (4% și 5%) după cum era de așteptat datorită prezenței celei de-a doua grupări nitro. De asemenea valorile lui K_n sînt mai mari pentru di-nitroparafine decît pentru mono-nitroparafine. Diferența pronunțată se datorește electronegativității substituentului nitro din ultimele, iar mărimea efectului este comparabilă cu cea obținută la compararea acidului acetic (K_{app} $\pm 1{,}8.10^{-5}$) cu monoclor acetic (K_{ap} $= 2{,}19.10^{-2}$)

Pare normal ca formele aci ale di-nitroparafinelor să nu fie acizi apreciabili mai tari decît formele aci ale mononitroparafinelor, deoarece una din structurile de rezonanță ale dinitroparafinelor arată o densitate de electroni mărită la azot, ceea ce tinde să contrabalanseze efectul electronegativ a celei de-a doua grupări nitro (V). În orice caz variația considerabilă a valorilor K_{app} pentru nitroparafine se atribuie doar diferitelor posibilități de ionizare, determinate de structura acestora.



Din valorile constantelor de ionizare, Turnbull și Maron au determinat cîteva mărimi termodinamice în kcal/mol, ce sînt cuprinse în tabelul 2 — în care :

ΔF_i = energia liberă de ionizare la 25°C ;
ΔH_i = căldura de ionizare ;
ΔF_T = energia liberă standard în procesul de tautomerizare ;
ΔE_T = căldura de transformare.

Tabelul 2 — Valorile termodinamice ale unor nitroderivați în kcal/mol

Denumirea substanței	ΔF_i°	ΔH_i	ΔF_T	ΔH_T
Nitrometan	13,930	6,220	9,500	
Nitroetan	11,530	1,710	5.520	1.280
Nitro-izopropan	10,470	3,400	3.500	2.800
Aci-nitroetan	6,010			
Aci-nitroizopropan	6,970			

Comportarea chimică a tautomerilor nitro şi aci-nitro şi depistarea formelor aci.

În partea introductivă s-a arătat că nitro-derivaţii primari şi secundari, la tratarea cu baze, formează săruri, reacţia de neutralizare ce are loc fiind un proces relativ lent :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-NO_2 + {}^-OH \xrightarrow[\text{lent}]{} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=NO_2^- + H_2O \qquad (10)$$

Maron şi La Mer şi apoi Pearson au urmărit conductometric posibilităţile de neutralizare cu diferite baze, arătînd că aceste reacţii se supun ecuaţiei lui Brönsted, fapt semnalat şi de Mairanovski şi colaboratorii care au studiat cinetica disocierii formei nitro şi aci a fenil nitrometanului sub acţiunea diferitelor baze, precum şi recombinarea anionului fenil nitrometanului cu ionii de hidrogen. Prin tratarea sărurilor nitroderivaţilor cu cantităţi potrivite de acizi diluaţi se obţine aci-nitroderivatul sau acidul nitronic, acid relativ tare şi foarte instabil care se izomerizează destul de repede în forma normală.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=NO_2^- \xrightarrow[H^+]{\text{repede}} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=N\!\begin{matrix} OH \\ \searrow O \end{matrix} \xrightarrow{\text{lent}} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH-NO_2 \qquad (11)$$

Se pare că singurul acid nitronic cunoscut este acidul dilituric.

Spre deosebire de formele normale, aci nitroderivaţii se dizolvă repede în hidroxid alcalin şi în carbonat alcalin (cu degajare de CO_2) atît liber cît şi sub formă de săruri, reacţionează repede cu apa de brom, dînd α — brom sau α — dibrom derivat, după natura acinitroderivatului; cu soluţie de $FeCl_3$ dau o coloraţie roşie intensă. Aceste reacţii constituie mijlocele de identificare a formelor aci.

În ultimul timp pentru punerea în evidenţă a formelor aci se foloseşte polarografia şi spectrul infraroşu.

Din cele expuse se poate trage concluzia că formele normale ale nitro derivaţilor se află în echilibru cu formele aci. Acest echilibru tautomer este deplasat în favoarea primelor forme, datorită faptului că formele aci sînt instabile.

BIBLIOGRAFIE

1. *A. Hantzsch, O. W. Schultz* — Ber. Dtsch. Ges — 29, 699 (1896)
2. *J. U. Nef* — Liebigs Ann. Chem. 290, 264, (1894)
3. *H. Ley* şi *A. Hantzsch* — Ber Dtsch. Ges. Chem. 39 3149 (1966) şi 45,89 (1912)
4. *H. Kauffman* — Z. Phys. Chem. 47, 618 (1904)
5. *J. V. Zawidzki* — Ber. Dtsch. Ges. Chem. 37, 2298 (1904)
6. *R. G. Pearson* şi *R. L. Diloon* — J. Amer. Chem. Soc. 75, nr. 39 (1935)
7. *K. Turnbull* şi *Maron* — J. Amer-Chem. Soc. 65. 212 (1943)
8. *S.H. Maron* şi *V.K. La Mer* — J. Amer. Chem. Soc. 61, 753, 2018 (1939)
9. *R.S. Pearson* — J. Amer. Chem. Soc. 70, 204, 1940
10. *Mairanovski* şi colab. — Izvest. Akad. Nauk. S.S.R. Otdel. Kim. Nauk 1960, 1787
11. *W. Bolton* — Acta. Cryst. 16, 950 (1963)
12. *F. Mihai* şi *R. Nuţiu* — Rev. Roumaine chim. 13, 39 (1968)

METODICA PREDĂRII BAZELOR la cls. a VII-a şi a VIII-a

Prof. *STĂNCIULESCU GENOVEVA*, Bucureşti

Predarea formativă a oxizilor este confirmată de înţelegerea fără dificultăţi a bazelor.

Se atribuie 3 ore de predare pentru clasa a VII-a şi 2 ore pentru clasa a VIII-a.

Compoziţia. Se prezintă pe mese bazele cunoscute cu prilejul proprietăţilor chimice ale oxizilor metalici [NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$] etichetate cu formulele chimice corespunzătoare. Elevii pot dobîndi prin activitate independentă, coordonată de profesor, cunoştinţe referitoare la compoziţia bazelor, prin următorul dialog :

— Ce fel de substanţe sînt bazele ?

(R : Substanţe compuse sau combinaţii chimice)

— Ce grupă caracteristică se observă în alcătuirea lor ?

(R : Gruparea —OH alături de metal)

Profesorul precizează denumirea grupării hidroxil sau oxidril şi subliniază legarea directă a grupării —OH de metal.

— Ce se poate spune de valenţa grupării —OH ?

(R : Gruparea —OH este monovalentă).

— Care este deci compoziţia bazelor ?

(R : Pentru cls. a VII-a. Combinaţii chimice care conţin în molecula lor un atom de metal şi atîtea grupe hidroxil cîte valenţe are metalul. Pentru cls. VIII-a care cunoaşte noţiunea de ioni din „Scurta recapitulare a problemelor de bază ale teoriei atomo-moleculare" — Bazele sînt combinaţiii chimice alcătuite dintr-un ion de metal şi atîtea grupări ionice hidroxil cîte valenţe are metalul respectiv.

Procesul de însuşire a noţiunii de bază poate fi verificat prin următorul moment de activitate independentă :

Care din următoarele combinaţii chimice sînt baze : $Ca(OH)_2$, H—O—H, $Al(OH)_3$, C_2H_5OH, $Cu(OH)_2$.

Scrierea. Tot prin efortul propriu al elevilor se pot dobîndi cunoştinţe referitoare la scrierea bazelor folosind aceeaşi metodă de activizare. (pentru cls. a VIII-a se trece direct la exerciţii recapitulative)

— Care este ordinea elementelor în formula chimică a unei baze ?

(R : Metalul apoi gruparea —OH)

Pornind de la exemplele cunoscute : NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ în care metalul se poate nota convenţional cu M, se poate cere elevilor să scrie formulele generale pentru M^{I}, M^{II}, $M.^{III}$

Se continuă cu exerciţiul : să se scrie bazele următoarelor metale : $Ba,^{II}$ Rd^{I}, Be^{II}, Cr^{III}, Al^{III}, $Fe^{II,III}$ şi să se arate căror formule generale corespund ?

Nomenclatura. Prin analogie cu nomenclatura oxizilor, elevii clasei a VII-a pot deduce cu ușurință nomenclatura bazelor. (la cls. VIII-a se trece direct la exerciții)

Se precizează că în general bazele se numesc hidroxizi.

Ex. NaOH ⟶ Hidroxid de sodiu; $Ca(OH)_2$ ⟶ Hidroxid de calciu; $Al(OH)_3$ ⟶ Hidroxid de aluminiu

Urmează exercițiile :

— Cum se numesc bazele provenite de la cupru ?

În mod firesc și rațional elevii pot diferenția hidroxizii cuprului prin sufixele os și ic și prin indicarea valenței cu cifre romane (nomenclatură asupra căreia se va stărui în mod deosebit din aceleași motive arătate cu prilejul oxizilor.)

CuOH⟶Hidroxid cupros sau hidroxid de cupru I; $Cu(OH)_2$⟶ Hidroxid cupric sau hidroxid de cupru II

— Indicați metale de la care derivă mai mulți hidroxizi și denumirea lor ? Scrieți formulele corespunzătoare.

— Să se denumească următoarele baze și să se stabilească valența metalelelor $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_4$, AgOH, $Zn(OH)_2$

Se atrage atenția și asupra denumirilor empirice.

Obținerea este un bun prilej de a valorifica cunoștințele elevilor în mod diferențiat. Elevii cls. VII-a cunosc metode de obținere a bazelor de la temele : „Reacția chimică între unii oxizi și apă", „Prepararea Hidrogenului" (prin reacția dintre sodiu și apă), „Ecuații chimice". Proprietățile oxizilor metalici" iar la cls. a VIII-a se adaugă și studiul „Bazelor" însușit către sfîrșitul clasei a VII-a.

Necesitatea activității experimentale apare evidentă și poate fi realizată astfel :

Cu substanțele și ustensilele existente pe masă : Na, K, CaO cristalizor, eprubete, cilindri de ars, sursă de încălzit, apă, indicatori (turnesol și fenolftaleină) ce baze se pot realiza ? Indicați cîte moduri de obținere cunoașteți ? Identificați bazicitatea. Scrieți ecuațiile chimice corespunzătoare.

Elevii vor indica obținerea bazelor :

a) prin reacția dintre unele metale și apă ; b) prin reacția dintre unii oxizi metalici și apă.

Se adaugă obținerea bazelor prin reacția dintre o sare și un hidroxid alcalin. În continuare se realizează experimentul : obținerea $Fe(OH)_3$ din $FeCl_3$ și NaOH, apoi se cere scrierea ecuației chimice.

$$\boxed{FeCl_3} + 3NaOH \longrightarrow \boxed{Fe(OH)_3} + 3NaCl$$

Se stimulează atenția întregii clase prin încercuirea sării de la care s-a pornit și baza obținută. Elevii pot observa cu ușurință că baza obținută conține metalul sării de la care provine.

Conexiunea inversă asigură temeinicia și sistematizarea cunoștințelor și poate fi concretizată printr-un moment de muncă independentă de felul acesta :

— Ce substanțe sînt necesare pentru a obține $Al(OH)_3$? Scrieți ecuația chimică corespunzătoare. Care va fi comportarea $Al(OH)_3$ cu fenolftaleina, dar cu turnesolul ?

Se observă că bazele insolubile nu pot fi identificate cu indicatori.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Se atrage atenţia la cls. VIII-a că obţinerea bazelor din săruri şi un hidroxid alcalin reprezintă cea mai importantă metodă (excepţie fac NaOH, KOH şi $Ca(OH)_2$) pentru cazurile cînd :

— Baza formată sau anhidrida ei este volatilă şi se poate îndepărta din amestecul de reacţie, ridicînd temperatura (obţinerea amoniacului) :

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

— Baza formată este greu solubilă sau insolubilă :

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

La cerc pentru cls. a VIII-a se poate indica şi electroliza unor săruri care conţin metale puternic electropozitive cum ar fi clorura de sodiu în stare topită şi în stare de soluţie.

În stare topită, electroliza clorurii de sodiu poate fi reprezentată astfel :

La catod (reducere) $\quad Na^+ + e^- \longrightarrow Na \downarrow$

La anod (oxidare) $\quad Cl \longrightarrow e^- + Cl$

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\,(:)\,\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow Cl_2$$

Electroliza clorurii de sodiu în soluţie apoasă poate fi executată de elevi in instalaţii simple construite de ei.

Pentru a ilustra şi mai bine fenomenul se adùgă în electrolit cîteva picături de fenolftaleină. Experimentul oferă pe lîngă adevărul ştiinţific şi bucuria unei experienţe spectaculoase.

Apoi sub îndrumarea profesorului, electroliza soluţiei de NaCl va fi reprezentată astfel :

La catod (reducere) $\quad H^+ + e^- \longrightarrow H$

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H(:)H \longrightarrow H_2$$

La anod (oxidare) $\quad Cl \longrightarrow e^- + Cl$

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\,(:)\,\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow Cl_2$$

In soluţie NaOH (cationii de Na^+ şi anionii de HO^- rămîn în soluţie rezultînd NaOH)

Învăţarea prin observarea directă a fenomenelor contribuie la dezvoltarea spiritului de observaţie de analiză şi generalizare al elevilor. Trezeşte interes pentru studiul chimiei şi imbold în muncă prin satisfacţii imediate.

În urma obţinerii bazelor NaOH, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$ se cere elevilor să privescă comparativ solubilitatea acestora în apă şi să verifice bazic cu ajutorul indicatorilor (fenomen ce poate fi folosit la proprietăţile chimice ale hidroxizilor). În continuare trebuie să prezinte în schemă clasificarea bazelor după solubilitatea în apă.

Clasificarea poate fi reprezentată în felul următor :

Bazele după solubilitatea în apă pot fi :
→ solubile NaOH, KOH
→ puțin solubile $Ca(OH)_2$
→ practic insolubile $Al(OH)_3$, $Cu(OH)_2$

Pentru cls. a VIII-a este bine venită precizara că bazele solubile (alcaliile) provin din metalele alcaline iar cele puțin solubile din metale alcalino-pământoase.

Proprietăți chimice. Proprietățile chimice pot fi însușite sub îndrumarea profesorului aproape în întregime de către elevi prin exerciții și lucrări practice de felul următor :

— Ce acțiune au bazele asupra indicatorilor ? dovediți experimental. (R : Soluțiile alcaline albăstresc turnesolul și înroșesc fenolftaleina; bazele insolubile nu pot fi identificate cu indicatori)

— Ce proprietăți chimice puteți demonstra experimental, folosind informațiile primite în cadrul orelor anterioare ? Scrieți ecuațiile lor.

(R : Elevii pot demonstra experimental) :

a. Reacția dintre alcalii și oxizi acizi din care rezultă săruri și apă :

$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Cu acest prilej se explică :

— de ce NaOH și KOH trebuie păstrate în vase închise ermetic;

— de ce tencuiala se întărește în contact cu CO_2 din aer

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

— se arată de asemenea, că reacția e folosită și la identificarea CO_2

b. Reacția dintre alcalii și acizi din care rezultă sare și apă:

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

Se precizează reacția de neutralizare (reacția în urma căreia rezultă două substanțe neutre).

c. Elevii mai pot indica descompunerea termică a unor baze puțin solubile sau insolubile care conduc la formarea de oxizi bazici și apă :

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow CaO + H_2O$$

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O$$

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + H_2O$$

La cls. a VIII-a se mai pot adăuga :

d. Reacțiile alcaliilor cu unele săruri ale metalelor grele din care rezultă baze insolubile și alte săruri :

$$2NaOH + CuSO_4 \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Pentru însușirea acestui fenomen din aproape în aproape se dă elevilor următoarea lucrare experimentală :

— Folosiți din hidroxizii și sărurile existente pe masă (NaOH, KOH, $CuSO_4$, NaCl, $FeCl_3$, $CuCl_2$) Ce baze insolubile puteți obține ? Scrieți ecuațiile chimice corespunzătoare.

e. Reacția bazelor insolubile cu acizii din care rezultă săruri și apă.

$$Al(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$

Urmează apoi un exerciţiu :

— Să se înlocuiască literele din ecuaţia de mai jos cu substanţele corespunzătoare şi să se experimenteze :

$$Cu(OH)_2 + a \longrightarrow CuSO_4 + b$$

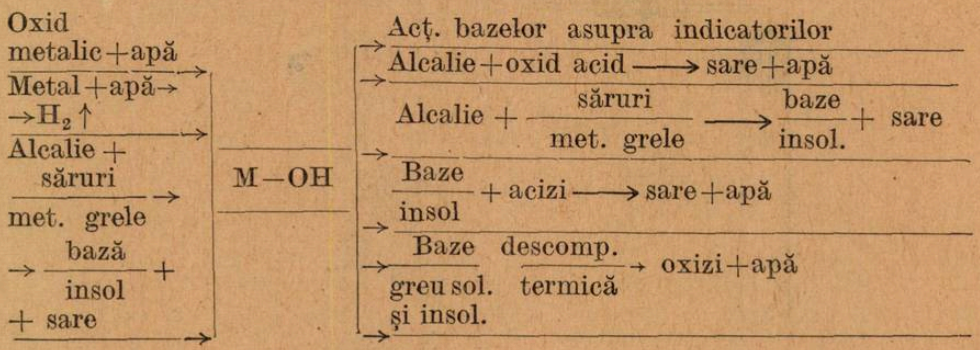
În încheiere profesorul stimulează observaţia elevilor în sensul că majoritatea reacţiilor prin care s-au verificat proprietăţile chimice ale bazelor au condus la formarea de săruri şi că aceste proprietăţi pot constitui moduri de obţinerea sărurilor.

Ca şi la predarea oxizilor, se urmăreşte să se formeze desprindrea de a stabili strînsa legătură între proprietăţile substanţelor şi întrebuinţările lor practice legate de viaţă, de producţie de agricultură, prin exemple de importanţă deosebită (de ex. NaOH, $Ca(OH)_2$)

Pentru coordonarea şi selectarea informaţiilor, pentru a da posibilitatea elevilor de a continua munca independentă începută în clasă se pot da următoarele exerciţii şi probleme acasă :

a. — Să se întocmească o schemă care să cuprindă atît modurile de obţinere cît şi proprietăţile chimice ale bazelor.

Schema poate să apară în felul următor :



b. — Ce tipuri de reacţie se întîlnesc cu prilejul obţinerii bazelor ?

Dar cu prilejul studierii proprietăţilor chimice ale hidroxizilor

c. — Prin ce procedeu se pot obţine trei produşi deodată dintre care unul este o bază şi ce importanţă industrială prezintă.

d. — Să se scrie ecuaţiile chimice cu ajutorul cărora se pot face următoarele transformări :

$$Cu(OH)_2 \xrightleftharpoons{} CuO \longrightarrow CuSO_4$$

$$BaO \longrightarrow Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba(NO_3)_2$$

$$FeCl_3 \longrightarrow Fe(OH)_3 \xrightleftharpoons{} Fe_2O_3$$

$$Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe(OH)_3$$

Verificaţi experimental că transformările 1 şi 3 sînt realizabile

Materialul prezentat este orientativ şi se aplică în funcţie de realităţile şcolii (nivelul claselor, condiţiile de laborator, stilul de muncă al profesorului, etc) în mod selectiv.

APARAT AUTOMAT PENTRU PREPARAREA GAZELOR

Conf. dr. *GHEORGHE VERICEANU*,* Constanţa

Pentru obţinerea gazelor se folosesc o serie de aparate dintre care menţionăm : aparatul Kipp, aparatul Woolf, aparatul Saint-Claire Deville, aparatul Kuhlmann. Pe principiul aparatului Kipp a fost propus în ultimul timp un aparat pentru obţinerea gazelor de către I.M. Grigorev.

În literatura de specialitate sînt recomandate şi o serie de aparate improvizate

Aparatele care se utilizează în momentul de faţă sînt în general

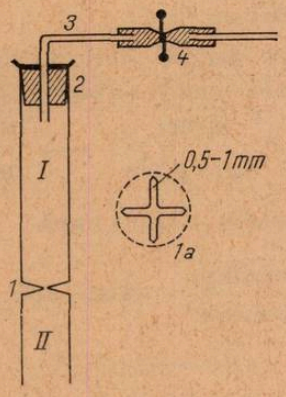


Fig. 1

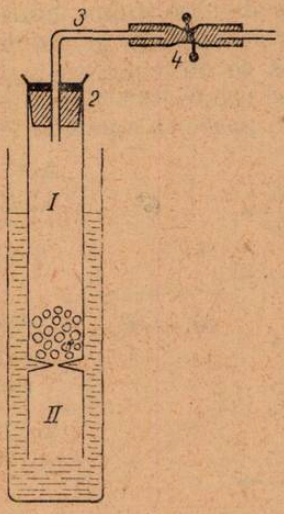


Fig. 2

scumpe, iar cele improvizate nu corespund din punct de vedre al exploatării.

În cele ce urmează se va prezenta un aparat simplu pentru producerea gazelor, care se bazează pe acelaşi principiu cu aparatul Kipp. El este alcătuit dintr-un tub cilindric din sticlă, deschis la ambele capete şi care este prevăzut cu o gîtuitură (1) realizată prin împungere, la distanţă de cîţiva centimetri de un capăt (fip. 1). În secţiune gîtuirea este schiţată alăturat (1 a).

La celalalt capăt aparatul este prevăzut cu un dop de cauciuc (2) prin care trece un tub de sticlă îndoit în unghi drept (3), tub care poate fi prevăzut cu un alt tub de cauciuc şi o clemă (4). Aparatul a fost denumit „Tomis".

Funcţionarea lui se bazează pe contactul între o substanţă în stare solidă şi o substanţă în soluţie, la contactul lor producîndu-se o reacţie cu degajare de gaz.

Substanţa în stare solidă (zinc, sulfură feroasă, carbonat de calciu, etc.) se introduce în incinta I a aparatului, după îndepărtarea do-

* Inst. pedagogic

pului (fig. 1 şi 2).

Pentru producerea gazului, aparatul se introduce într-un cilindru cu diametru mai mare (5) în care se găseşte soluţia (de acid clorhidric, acid sulfuric, etc).

Atunci cînd clema 4 este deschisă, soluţia pătrunde în incinta II şi apoi, prin gîtuirea 1 în incinta I unde reacţionează cu substanţa solidă dînd naştere gazului, care este evacuat prin tubul 3.

Dacă se închide clema 4, gazul care se produce în I presează asupra soluţiei, împingînd-o în incinta II şi de aici în vasul 5.Deci în incinta II se formează o pernă de gaz care nu mai permite soluţiei să pătrundă în incinta I pentru a reacţiona cu substanţa solidă. În locul cilindrului 5 se poate utiliza o eprubetă cu diametrul mare, un flacon Erlenmayer sau alt vas.

Aparatul poate funcţiona uşor şi prin introducerea, respectiv scoaterea lui din vasul cu soluţie reactantă.

Presiunea gazului este în funcţie de lungimea aparatului şi de înălţimea cilindrului, respectiv a cantităţii de soluţie care se introduce în acesta.

Aparatul poate fi utilizat pentru obţinerea hidrogenului sulfurat, a bioxidului de carbon, acetilenei, a unor oxizi de azot, etc.

Aparatul „Tomis" prezintă avantajul că soluţia poate fi încălzită în cazul cînd aparatul se introduce într-o eprubetă cu diametrul mai mare sau într-un flacon Erlenmayer şi prezintă mare siguranţă în exploatare. El este de peste 100 de ori mai ieftin decît aparatul Kipp şi poate fi produs uşor în serie.

NOI REGULI PRIVIND NOMENCLATURA IN CHIMIA ORGANICĂ

Prof. MIRCEA MIRONESCU, Bucureşti*

7. Compuşii de coordinaţie

Se dă drept cea mai corectă definiţie a coordinaţiei : molecula sau ionul în care un atom A(zis atom central sau nuclear) leagă de el direct atomi B sau grupe C(zise liganzi) în număr superior propriului număr de oxidare. O grupă care conţine mai mult de un atom capail să formeze legături cu A se zice multidentat (bidendat, tridentat, etc.). Un ligand se numeşte chelat cînd fiind multidentat formează mai multe legături cu acelaşi atom A. Un ligand (mono sau poliatomic) se spune că are punte cînd formează legături cu doi (sau mai mulţi) atomi nucleari (aceeaşi sau diferiţi).

7.2. *Formule şi Nume*

7.21. *Atomi centrali.* În formulele care nu sînt de structură, atomii centrali se scriu în urma liganzilor în ordine alfabetică închizînd eventual entităţile de coordinaţie (anioni, cationi, sau grupe neutre) între paranteze mari patrate. Cînd în compus apar mai multe paranteze ele se notează în ordinea următoare. [( )], [{( )}], [{[( )}] etc.

Atomii centrali sînt citiţi după liganzii aşezaţi în ordine alfabetică. Prefixul grecesc care indică numărul de liganzi prezenţi nu trebuie luat

* Urmare din nr. trecut

în considerare la stabilirea ordinei alfabetice, cînd diamino, triamino, tetramino se consideră rezultate a ordinei amino, dimetilamina $NH(CH_3)_2$

7.24. Sufixele entităţilor de coordinaţie şi indicarea compoziţiei.

Entitatea de coordinaţie neutră sau cationică nu primeşte nici un fel de sufix, pe cînd entitatea de coordinaţie anionică primeşte sufixul *ato* aplicat la numele elementului central. În ceea ce priveşte numărul de oxidare a elementului central, aceasta se poate reprezenta prin : a). indicarea proporţiei tuturor constituenţilor, ex : $K_3[Fe(CN)_6]$ = hexacianoferat de tripotasiu ; b) prin intermediul numărului lui Stock, adică cu indicarea directă a numărului de oxidare folosind cifre romane, ex : $K_3[Fe(CN)_6]$ = he xacianoferatul (III) de potasiu ; c) prin notaţia Evans-Basset adică indicîndu-se sarcina ionică a anionului (sau cationului complex)ex : $K_3[Fe(CN)_6]$ = hexacianoferatul (3) de potasiu.

7—31. *Liganzii anionici.* Liganzii anionici anorganici au terminaţia în *o*, Anionii cu terminaţia în *uro* substituesc terminaţia *o*.

Astfel fluoruro dă fluoro, cianuro dă ciano etc. Fac excepţie NH_2^- amiduro care dă amido ; NH^{2-} iminuro, care dă imido ; NH_2NH^- hidrazinuro care dă hidrazido ; NH_2O^- hidroxilaminuro care dă hidroxilamido ; S^{2-} sulfuro care dă tio ; HS^- hidrogenosulfuro care dă mercapto ; S_2^{2-} disulfuro care dă tot disulfuro ; N^{3-} nitruro, O^{2-} oxo, OH^- = hidroxo, HO^- = hidrogenoperoxo ; CH_3O^- = metoxo ; CH_3S^- = metiltio. Ex : $Na[B(NO_3)]_4$ = tetranitratoborato de natriu, $K_2[Os\ Cl_5N]$ = pentaclornitruroosmat de kaliu ; $[Co(NH_2)_2\ (NH_3)_4]Cl$ = clorura de diamidotetraminocobalt (III) ; $[Ru(NH_3)_4(HSO_3)_2]$= tetraminobis(hidrogenosulfit) ruteniu ; $K_2[Fe_2(NO)_4\ S_2]$ = tetranitrosilditioferato(2) de potasiu; $K[Au(S_2)S]$ = disulfurotioauratul de monopotasiu.

7—313. Radicalii de hidrocarburi metil, etil, fenil, naftil, piridil, etc. conservă numele lor, dacă în formarea numărului de oxidare aceştia sînt consideraţi anioni. Ex :$K[B(C_6H_5)_4]$ = tetrafenilboratul de potasiu $K[SbCl_5(C_5H_5)]$ = pentacloro(fenil) stibiat de potasiu.

7—314 Liganzii organici deveniţi *anionici* prin pierderea unui proton primesc terminaţia *at.* Excepţii constitue radicalii hidrocarburilor (7—313) şi derivaţii amoniacului ex : $N(CH_3)_2^-$ = dimetilamido.

Ex : $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ = bis (2, 3-butandionedioximatonichel) sau bis (dimetilgliosimatonichel ; $Cu(C_5H_7O_2)_2$ bis (2,3 pentadionat) Cupru (II) sau bis (acetilacetonat) Cupru (II).

7—32—7—33. *Liganzi neutri sau cationici.* Numele se păstrează cu excepţia H_2O, apa care se numeşte latineşte aqua şi NH_3-care primeşte numele amino.

Ex :$[Pt(py)_4][Pt\ Cl_4]$ = tetracloroplatinat de tetracispiridinoplatina ; (2+) ; $K[Pt.Cl_3(C_2H_5)]$ = tricloromono-(etilen)platinat de potasiu ;

$[Ru(NH_3)_5N_2]\ Cl_2$ = diclorurodepentaaminodiazotura ruteniu ;

$[CoN_2H\ P(C_6H_5)_3]$ = diazotohidrurotris-(trifenilfosfina) de cobalt

$[Co\ Cl_3(NH_3)_2 \cdot \{(CH_3)_2NH\}]$ = diaminotricloro (dimetilamina) cobalt $[Co(NH_3)_4H_2OCl]Cl_2$ = diclorură de teraminoaquaclorocobalt (III).

7—32.3 Liganzii CO şi NO au numele de carbonil şi nitrozil şi sînt consideraţi drept neutri în atribuirea numărului de oxidare. Ex:$Na_2[Fe(CN_5)\ NO]$ = pentacianonitrosilferat de disodiu ; $K[Co(CN)\ (CO_2)(NO)]$ = dicarbonilcianonitrosil cobalt(1—) de potasiu ; $[Co\ H(CO)_4]$ = tetracarbonil hidrură de cobalt.

7—3.3 Modul de legare a unor liganzi. Pentru a se indica poziția în care trebuie să apară legătura între unii atomi și metalul central se notează simbolul acestui atom donor în cursiv după numele ligandului. Ex : $K[Ni(C_2Os_2)]_2$ = bis(ditiooxalat-S_1S) nichelat de potasiu.

7—35. Prescurtări

Sînt acceptate ca abreviații pentru radicalii organici : metil = Me ; etil = Et, propil = Pr și fenil = Ph.

Prescurtare la metal este M, deoarece Me este abrevierea pentru metil, pentru liganzi se abreviază cu L. Prescurtările numelor substanțelor trebuiesc scrise cu litera mică.

Pentru a se deosebi ligandul acid sau neutru, de anionul său, la primul trebuiesc indicați atomii de hidrogen substituibili. Ex : Acidul etilendiaminotetraacetic se poate folosi prescurtarea H_4 edta la care H_3 edta este anionul cu o sarcină, H_2 edtra = anionul cu două sarcini.

7—35. enumeră o listă de abrevieri dintre care : Hacac = acetilocetona, H_2Ox = acid oxalic, bpy = 2,2 ′ bipiridilen = etilendiamina, fen = 1,10 fenantrolina, py = piridina.

7 — 4. Complexi cu molecule nesaturate.

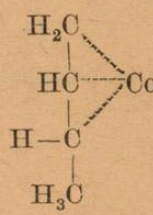
7—43—7.42. Multe substanțe care conțin duble și triple legături se leagă utilizînd electronii π ai ligandului fiind denumite ca atare complexi π.

Cînd nu se cunoaște sau nu se intenționează să se indice structura acestor compuși se folosește nomenclatura uzuală de ex : $Cr(C_6H_5)_2$ = bis benzenocrom ; $Fe(CO)_3C_8H_8$ = tricarbonil (cilooctotetraen) de fer.

Cînd se intenționează să se indice că în legături sînt implicați electroni π se folosește litera grecească η de ex : $Cr(C_6H_5)_2$ = (bis η benzen)crom.

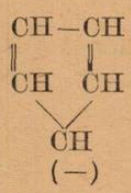
Cînd se dorește să se indice în mod special atomii implicați în legături aceștia sînt numerotați.

Ex :



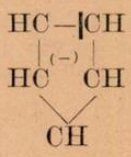
= tricarbonil—1—3η : 2 butenil-cobalt

Cînd se intenționează să se arate că legăturile substanței nesaturate nu implică electroni ai dublei legături se folosește litera σ de ex. σ-ciclopentadienil este lingandul.



BIBLIOTE STRA
SIBIU

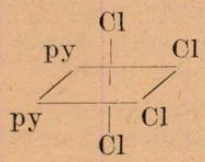
În această formulă un singur atom de carbon este legat de metal deoarece 1—5 ciclopentadienil este ligandul.



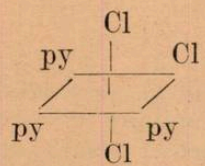
În această formulă toți cei cinci atomi de carbon se afla la aceeași distanță de legătura metalică.

7—5. Izomeri.

Pentru izomeria geometrică în afara prefixelor cis și trans se introduc pentru compușii octaedrici prefixele *fac* (de la facial) adică cis-cis și *mer* de la meridianal) adică cis-trans.

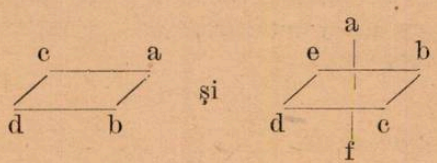


= fac-triclorotris-(piridină) ruteniu



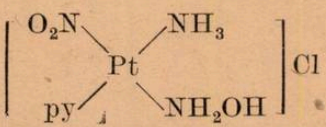
= mer-triclorotris-(piridină) ruteniu.

7—512. Izomerii geometrici se pot nomina indicîndu-se pozițiile substituenților citiți în ordine alfabetică cu litere mici uzînd schemele următoare :

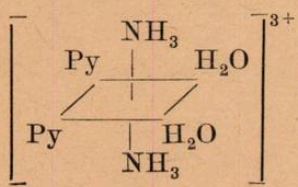


respectiv pentru compușii pătratici planari, respectiv pentru cei octaedrici.

Exemplu



Clorura de a-amino-b. hidroxil-amina-d. nitro. e. piridină platină (II).



ionul a f-diamino-bc. diaqua-d.e. bis piridina cobalt (3+)

7—513. Se dau regulile pentru compuşii chelaţi cu ordinea literelor care indică poziţiile.

7—513. Se extinde indicarea poziţiilor substituenţilor la structurile dipiramidale, triangulare, piramidale, pătrate, dodecaedrice, antiprismatice şi cubice.

7—52. Cu ajutorul literelor se pot deosebi formele enantiomorfe (cînd este dată structura absolută).

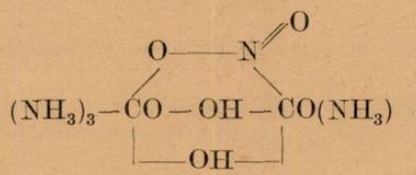
7—6 Compuşi di şi polinucleari cu grupe în punte.

7—61.—7.611. Grupele dispuse în punte se scot în evidenţă cu ajutorul literei greceşti cu linioară. Două sau trei grupe dispuse în punte se desemnează folosindu-se di respectiv tri μ etc.

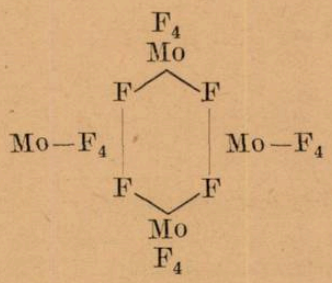
Grupele dispuse în punte vor fi înşirate în ordinea alfabetică cu alţi liganzi Ex.

$(CO)_3Fe(CO_3)Fe(CO)_3$ = tri-μ-carbonil-hexacarbonil-difer sau tri-μ-carbonil-bis (tricarbonil de fer)

$Br_2Pt(S\ \ Me_2)_2 - Pt - Br_2$ = terabromo-bis-μ (dimetilsulfură) diplatină sau bis-μ-(dimetilsulfuro) bis (dibromoplatină).



hexaminodihidroxo-μnitrit (0—N) dicobalt sau di-μ-(hidroxo) -μ-nitrito-(O,N)-bis-triaminocobalt.

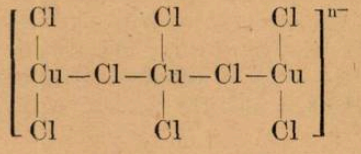


Ciclo tetra μ-fluorotetracis (tetrafluoromolibden)

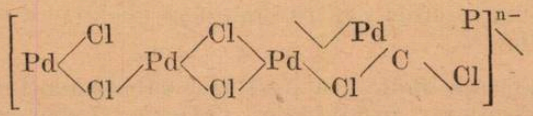
7—612. Dacă atomul sau grupa în punte leagă mai mult de doi atomi centrali aceasta se va arăta cu ajutorul μ_3, μ_4 etc. Ex. :

$Be_4O(CH_3—COO)_6$ — hexa — μ — acetato

7—62. Compuşi cu structura extinsă. În acest caz se nominează unităţile structurale care se repetă. De ex. anionului $Cs\,[Cu\,Cl_3]^-$ i se atribuie următoarea structură :



şi va fi numit catena-μ-cloroclorocuprat (II)



catena di-μ-cloro-paladiu.

7 — 7. Compuşi di şi polinucleari cu legături intermetalice.

La compuşii cu legături între grupe simetrice numele se obţin cu ajutorul prefixelor multiplicative Ex :

$[Br_4Re-Re-Br_4]^{2-}$ = bis (tetrabromorenat) (2-e).

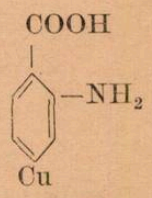
$[(CO)_5\ Mn - Mn(CO)_5]$ = bis (pentacarbonil-mangan).

În cazul compuşilor asimetrici aceştia se vor numi considerînd un atom central cu liganzii săi ca legaţi unii de alţii. În acest caz este considerat atom central ultimul din serie F—I, O —Po, Bi —N, Pb—C, Zn—Hg, Cu—Au, Ni—Pt, Co—Ir, Fe—Os,Mn—Re, Cr—W, V—Ta, Ti—Hf, Sc—Y, La—Lu, Ac—Lw, Be—Ra, Li—Fr, He—Ru.

Ex :$(C_6H_5)_3$—As—Au $Mn(CO)_5$ = pentacarbonil-(trifenilarsina) auroil mangan; $C_5H_5(CO)_3$ W —$Mo(CO)_3$ — η — C_5H_5 = tricarbonil — — η ciclopentadienil (tricarbonil — η — ciclopentadienil molibdenoil) wolfram.

$[(C_2H_5)_3P]_2Co(Cl)_2Ir-Hg-Cl.$ = carbonildidoro (cloromercuroil) — trifenilfosfinairidiu.

Pentru nomenclatura compuşilor organo-metalici se vor folosi instrucţiunile IUPAC emise anterior pentru combinaţii organice astfel compusul



se va numi- acid 2-amino-4-cuproilbenzoic.

7—712 — Indicarea specifică a legăturii interemetalice.

Prezenţa legăturii intermetalice se poate indica în nume imediat după simboluri cu caractere cursive între paranteze la elementele între care are loc legătura directă. Ex :$(CO)_3\ Co(CO)_2\ Co(CO)_2$ = di — μ — carbonil-bis (tricarbonilcobalt (*Co—Co*); $(CO)_3\ Fe(C_2H_2S)$-$Fe(CO)_3$= di (μ — etiltio) bis (tricarbonilfer) (*Fe—Fe*).

7—72 : Grupări din mai mulţi atomi metalici egali (clusters).

În acest caz se folosesc prefixe scrise *cursiv* : *triangulo, quadro, tetraedro, octaedro, cubo, dodecaedro.* Ex : B_8Cl_8 = octacloro-do *decaedro*-boratobor ;

8. Compuşi de adiţie

Se va evita terminaţia *at* (alcoolat, eterat) cu singura excepţie hidrat. Compuşii de adiţie se scriu cu ajutorul locuţiunilor Ex : 3 $Cd\ SO_4 \cdot 8H_2O$ = sulfat de cadmiu-aqua-(3/8); $Al.\ Cl_3.8\ NH_3$ = clorură de aluminiu-amoniac 1/8; $BiCl_3 \cdot PCl_5$ = triclorură de bismut — pentaclorură de fosfor 1/3 ; $8H_2S. \cdot 46\ H_2O$ = sulfură de hidrogen-aqua (8/46) ;

8 $CHCl_3/16H_2S/136$ H_2O = cloroformosulfuro de hidrogen-aqua 8/16/136.

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ se va numi sulfat hexaquafero (II) monohidrat şi nu sulfat de fier (II) heptahidrat.

9. Faze cristaline cu compoziţii variabile. Aceştia se numesc generic : bertholizi.

9—12. Cînd un bertholid nu este indicat cu ajutorul unei formule se va folosi o circonlocuţiune Ex : Sulfura de fer II cu deficienţa de fier, sau dicarbură de molibden cu exces de carbon.

9—2. Formulele pot varia în funcţie de precizia care vrem săi-o atribuim. Ex. $\simeq FeS$, $\simeq MoC_2$.

Se defineşte deficienţa de fier prin formula $Fe_{1-x}S$, iar excesul de carbon prin formula MoC_{2+x}

9—31. Dacă se doreşte să se indice o poziţie în structura ideală se poate folosi semnul □ pătrat care este urmat de abreviaţiile *cat* şi *an* pentru cationic sau anionic şi *tet* şi *oct.* respectiv pentru poziţie tetraedrică sau octaedrică. Pentru a se indica prezenţa unui element Me într-o structură octaedrică sau tetraedrică se poate scrie Me/□ oct sau Me/ □tet.

Ex : spinelul (Al_2O_3 MgO) se poate scrie : $(Al/\square oct)_2$ $(Mg/\square tet)O_4$.

Simbolul □ aflat singur indică o poziţie vacantă.

Un cristal de KCl care prezintă defecte Schottki (în care sînt vacante anionice sau cationice) se poate reprezenta astfel: $K_{1-\delta}$ $\square Cl_{1-\delta}\square\delta$ (pentru structura anionică completă dar are defecte interstiţiile cationice).

9—33. La semiconductori un exces de sarcină negativă se indică e^- iar un exces de sarcină pozitivă cu V^+ (vacanţă pozitivă). Nu se vor folosi simbolurile folosite pînă acum *n* şi *p*, deoarece aceste simboluri reprezintă neutronul respectiv protonul.

De ex : simbolurile pentru germanu impurificat cu arsen şi galiu :

$Ge_{1-\delta}\ As_\delta$ şi $Ge_{1-\delta}\ Ga_\delta$ sau

$Ge_{1-\delta}\ As_\delta^+\ e_\delta^-$ şi $Ge_{1-\delta}\ Ga_\delta^-\ V_\delta^+$

RECENZIE

CHIMIE ORGANICĂ, de *Edith Eeral si Mihai Zapan*

Cartea autorilor Edith Beral şi Mihai Zapan despre chimia organică, se adresează cadrelor tehnice din producţie. Ea poate fi întrebuinţată şi de studenţii de la facultăţile care au disciplina „chimie" drept un auxiliar în însuşirea cunoştinţelor de bază ,precum şi de studenţii de la institutele pedagogice şi de la facultăţile de subingineri. De asemenea poate servi candidaţilor care se prezintă la concursurile de admitere de la universităţi şi institute politehnice, precum şi profesorilor de liceu care pot să-şi îmbogăţească cunoştinţele cu ultimele cuceriri ale ştiinţei chimice organice.

Cartea „Chimie organică" cuprinde într-un volum restrîns, cele mai importante probleme ale chimiei organice clasice şi moderne.

Structurată pe principiul introducerii cititorilor în probleme cu caracter teoretic, pentru o înţelegere clară a aspectelor descriptive, lucrarea este împărţită în şase părţi mari.

În partea a 1-a sînt prezentate aspecte privind compoziţia substanţelor organice, structura lor, legăturile chimice în chimia organică, noţiuni despre izomerie, proprietăţile electrice ale moleculelor, spectrele moleculelor, proprietăţile magnetice ale moleculelor, noţiuni de termochimie, tipuri de reacţii organice, teoria acizilor şi bazelor şi radicalii organici liberi.

Partea a 2-a se ocupă cu studiul hidrocarburilor saturate aciciclice și ciclice, cu o dublă legătură, cu două duble legături, ciclice cu două duble legături, cu triplă legătură, hidrocarburi aromatice mononucleare și polinucleare. De asemenea se prezintă compoziția și clasificarea petrolului, prelucrarea lui etc.

În partea a 3-a cărții sînt tratate combinațiile organice cu grupe funcționale identice (funcțiuni simple și multiple). Astfel se tratează derivații halogenați, combinațiile organice cu oxigen, combinațiile organice cu sulf, cu azot și combinațiile organice cu fosfor, arsen, siliciu și bor, precum și combinațiile organo-metalice.

Partea a 4 — a cărții se ocupă cu studiul combinațiilor organice cu grupe funcționale diferite (*funcțiuni mixte*) cum sînt : halogeno alcoolii și halogenofenolii, combinațiile halogenocarbonilice și halogenocarboxilice, acizi aldehidici și cetonici, combinații hidroxicarboxilice, hidrații de carbon, aminoalcoolii și aminofenolii, aminoacizii, peptide și proteine, coloranți azoici și antrachinonici.

În partea a-5-a sînt prezentați compușii cu schelet poliizoprenic, terpenoide și steroide, precum și derivații corespunzători.

În ultima parte a cărții sînt tratate combinațiile heterociclice cu cinci atomi (furan, tiofen, pirol și derivați), combinațiile cu cinci atomi poliheteroatomice (azoli), combinațiile heterociclice cu cicluri de șase atomi (piran, piridina și derivați) precum și cicluri de șase atomi, poliheteroatomice (pirimidina).

Cartea cuprinde și un număr de probleme, un indice alfabetic pe substanțe și o bibliografie generală adusă la zi.

Merită menționat faptul că în cuprinsul materialului tratat sînt prezentate cele mai importante procese industriale care au aplicații în țara noastră. Ținînd seama de direcțiile de dezvoltare ale industriei noastre chimice, a fost acordată o atenție deosebită produselor cu importanță tehnico-economică : materiale plastice, cauciuc sintetic ; medicamente, coloranți, antidăunători.

Conf. Dr. *DINU ZĂVOIANU*, București

I. P. „Informația" c. 3217 | Index 43459 | Lei 3

SOCIETATEA DE ŞTIINŢE FIZICE ŞI CHIMICE
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Revista
DE
FIZICĂ ŞI CHIMIE

SERIA A
VOLUMUL X

10

OCTOMBRIE 1973
RFCABV 10 (10) 361—400 (1973)

REDACȚIA REVISTEI DE FIZICĂ ȘI CHIMIE

STR. NUFERILOR 23, SECTORUL 7 BUCUREȘTI – 45 TELEFON 16.42.86

SUMAR

Pag.

Lector *Lucia Constantinescu*, București

1. **Metode de preparare a compușilor semiconductori $A^{I} B^{VI}$ de mare puritate.** . . . 361

Conf. *Dinu Zăvoianu*, București

2. **Efecte electronice și sterice în chimia organică.** 365

Prof. *Dumitru Manda*, Giurgiu

3. **Asupra noțiunii de sistem material** 377

Prof. *Ion Brînzan*, Petrila

4. **Mecanismul descărcărilor electrice în gaze.** 385

Asist. *Gheorghe Dima*, Pitești

5. **Conversia internă.** 389

Prof. emerit *Cornelia Gheorghiu*, București

6. Cea de a V-a Olimpiadă Internațională de chimie 392

Pentru clasele speciale de fizică

Prof. *Damian Petruțoni*, Reșița.

7. **Contribuții privind aprofundarea unor teme de fizică la o clasă specială.** 394

COMITETUL DE REDACȚIE

Constantin D. Albu, conf. univ; **Teodor Bohățiel**, lector univ.; **Simion Bulgărea**, prof. **Maria Codreanu**, prof. ; **Andra Körner**, redactor; **Nicolae Martologu**, conf. univ.; **Eleonora Mihul**, cercetător; **Ion C. Moisil**, conf. univ. ; **Alice Negoescu**, prof.; **Ion C. Petrea**, conf. univ. ; **Victor Sahini**, prof. univ. (m. c. Acad. Republicii Socialiste România) ; **Elena Teodoru**, prof.

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

REVISTA DE FIZICĂ ŞI CHIMIE

Seria A

Anul X, nr. 10 octombrie 1973

METODE DE PREPARARE A COMPUŞILOR SEMICONDUCTORI A^IB^{VI} DE MARE PURITATE

Lector *LUCIA CONSTANTINESCU*
Institutul Politehnic, Bucureşti.

Introducere.

Interesul — în fizica semiconductorilor — pentru compuşii binari, nu datează de foarte multă vreme. În această perioadă de timp, dezvoltarea rapidă a mijloacelor de investigare a proprietăţilor fizice ale acestor semiconductori, cît şi a metodelor de obţinere, a condus la apariţia multor lucrări în literatura de specialitate. Cel mai mult studiate au fost elementele semiconductoare Si şi Ge şi apoi a început studiul compuşilor binari cu structură apropiată de a acestor elemente, care sînt formaţi din elemente echidistante faţă de grupa a IV. Studiul a început cu compuşii A^{III} B^{V} apoi $A^{II}B^{VI}$ şi $A^{I}B^{VII}$. Compuşii binari semiconductori de tip $A^{I}B^{VI}$ sînt mult mai puţini studiaţi, cu metodele din fizica solidului, în comparaţie cu compuşii prezentaţi mai sus.

Încă din 1834, Faraday măsura conductibilitatea electrică a Ag_2S şi cercetările au continuat, cu interes totdeauna reînoit; dar din păcate, puritatea eşantioanelor folosite era cu totul nesatisfăcătoare, iar metodele electrochimice de studiu folosite nu erau totdeauna concludente.

De aceea, prepararea unor compuşi semiconductori de mare puritate este extrem de importantă. În lucrarea de faţă, încercăm să prezentăm cum este oglindită în literatura de specialitate, problema obţinerii compuşilor semiconductori $A^{I}B^{VI}$, atît în cristale masive cît şi în straturi subţiri.

Stoichiometria compuşilor.

Diagramele de stare şi proprietăţile metalurgice ale compuşilor argintului sau cuprului cu Te, Se şi S, fiind asemănătoare, se vor discuta pe un compus general, pe care îl vom nota M_2X.

Kracek[1] făcînd un studiu detaliat la Ag_2S, ridică problema domeniului de omogenitate al compusului. El a observat că în timpul răcirii compusului, pe suprafaţa sa, apar fire subţiri de argint metalic. Şi Junod [2] observă apariţia metalului la răcire în cazul compuşilor Ag_2Se, Ag_2S şi Cu_2Se. Apariţia acestei cantităţi mici de metal poate fi eliminată prin răcirea rapidă a compusului format. Dar acest procedeu conduce la apariţia unui amestec de structuri, corespunzătoare celor două faze în care

se poate găsi compusul, la diferite temperaturi. Această răcire bruscă, păstrează deci stoichiometria compusului, dar nu conduce la o structură unică a eşantionului răcit.

Aşa cum reiese din lucrările lui Wagner [3] compuşii stoichiometrici M_2X sînt cazuri limită. La temperatura ridicată aceşti compuşi au un domeniu mai larg sau mai îngust de omogenitate şi pot dizolva un mic exces de metal sau metaloid (în cazul Ag_2S la care s-a lucrat, o mică cantitate de argint sau sulf). În timpul răcirii, solubilitatea pentru argint scade şi devine atît de mică încît este imposibil să se obţină un compus monofazic care să corespundă formulei chimice M_2X. Se obţine totdeauna o combinaţie de forma $M_{2+\varepsilon}X$, întîlnită şi la alte feluri de compuşi cum ar fi $CuAl_2$[4].

Pentru Ag_2S la 160°C, Wagner găseşte pentru ε valoarea :

$$\varepsilon = -3.10^{-5} \text{ atom gram de Ag/mol } Ag_2S.$$

Pentru Cu_2Se la 20°C, Junod [2] dă următoarea valoare pentru ε :

$$\varepsilon = -3.10^{-3} \text{ atom gram de Cu/mol } Cu_2Se$$

Se observă că Cu_2Se şi în general chalcogenurile de cupru, sînt mai departe de stoichiometrie decît compuşii argintului. Aceşti compuşi pot fi obţinuţi în compoziţii Cu_2X pînă la $Cu_{1.8}X$, iar compoziţia stoichiometrică se obţine foarte greu. Iată un tabel în care se poate observa omogenitatea chalcogenurilor de argint în stare masivă atît în faza de temperatură joasă (α), cît şi în faza de temperatură ridicată (β), extras din lucrarea lui Valverde [5].

Din tabelul I se poate observa că β Ag_2S şi β Ag_2Se prezintă un exces de argint în întreg domeniul de omogenitate, în timp ce β Ag_2Te are un deficit de metal. Deficitul de metal este legat de existenţa electronilor — defect, care pot apare prin următoarele mecanisme : 1. Odată cu apariţia ionilor metalici dublu ionizaţi (Ag^{++}), 2. Odată cu apariţia de anioni într-un grad de ionizare mai jos (Te^-). Deoarece tranziţia de la Ag^+ la Ag^{++} necesită o energie mare de 21,4 eV, se pare că apariţia de anioni într-o stare de ionizare mai joasă este mai probabilă.

Tabela 1

Faza	Temp (°C)	$\varepsilon.10^4$
β Ag_2S	200	$0 \div +22$
α Ag_2S	150	$-0{,}35 \div +0{,}18$
β Ag_2Se	150	$0 \div +36{,}5$
α Ag_2Se	100	$-2{,}0 \div +6{,}5$
β Ag_2Te	160	$-14{,}0 \div -1{,}0$
α Ag_2Te	100	$-11{,}3 \div +1{,}8$

În concordanţă cu comportarea generală a chalcogenurilor, reflectată în proprietăţile lor, creşte tendinţa de formare a anionilor odată ionizaţi, cu trecerea de la sulf la seleniu şi telur. Se poate înţelege astfel creşterea valorii lui ε de la S spre Te în ceea ce priveşte omogenitatea chalcogenurilor de Ag.

Prepararea compușilor A^IB^{VI}.

Metoda de preparare a acestor compuși este dictată de proprietățile termice ale constituienților. Punctele de topire ale compușilor sînt date în tabelul II și sînt mult mai ridicate decît punctele de fierbere ale S(444°C) Se (685°C) și Te (723°C), care se topesc la temperaturi și mai joase.

Tabela 2

compus	Ag_2S	Ag_2Se	Ag_2Te	Cu_2S	Cu_2Se	Cu_2Te
T°C	838	897	958	1130	1110	1125

Pentru obținerea compușilor puri se procedează în mai multe moduri. O cale ar fi amestecul intim al componenților foarte puri sub formă de praf în raport stoichiometric, care este supus la comprimare un anumit timp (1 oră) la presiune ridicată (10 atm) și menținut la o temperatură bine aleasă. Pe această cale se poate obține Cu_2Se [6], dacă timp de o oră pulberea este menținută la o presiune de 10.000 barr, la temperatură de 170°C.

O altă cale este topirea sub vid a elementelor în cantități stoichiometrice, introduse în tuburi de cuarț care se închid apoi sub vid [2], [7] și [8]. Eprubetele de cuarț înainte de introducerea componenților sînt curățite prin încălzire la 1000°C într-o atmosferă de clor, pentru a se elimina impuritățile metalice. Substanțele chimice folosite (Ag, Cu, S, Se, Te) sînt de puritate spectrală. Timpul de încălzire sub vid la temperaturi mai ridicate decît punctul de topire al constituienților variază de la autor la autor [9], [10].

Goswami și Dhere [10] au ținut sub vid, la o temperatură cu 100°C. mai ridicată decît punctul de topire al constituienților, cam 8—10 ore eprubeta în care se forma compusul Ag_2Se.

În ceea ce privește chalcogenurile de cupru, ele au fost obținute și studiate în următoarele lucrări: Cu_2S [11], [9]; Cu_2Se [2], [9]; Cu_2Te [12], [8], folosindu-se în general metodele descrise mai sus.

Eșantioanele de compuși astfel obținute, au fost apoi purificate prin metoda topirii zonare. Este necesar să se controleze presiunea de vapori a metaloizilor S, Se sau Te, care au puncte de topire joase. Trebuie să se aibă în vedere ca vaporii de S, Se sau Te să nu se poată condensa pe pereții eprubetei închise, mai cu seamă că nu se poate adăuga un surplus de meta-

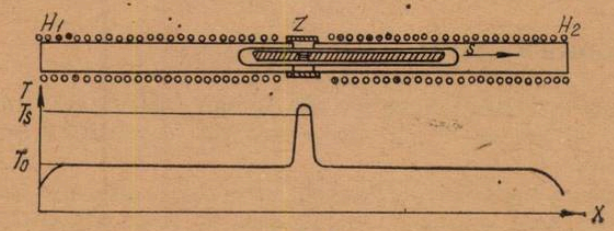


Fig. 1

loid, deoarece acesta este foarte solubil în compus (spre deosebire de solubilitatea metalului care este foarte mică). Aparatul folosit de Junod [2] în acest scop, este schematizat în figura 1. El este compus dintr-un cuptor

H în interiorul căruia se mişcă eprubeta S în care se găseşte compusul ce trebuie purificat. Temperatura T_0 asigurată de cuptorul H trebuie să fie mai mare decît punctul de condensare al vaporilor saturanţi de metaloizi din interiorul eprubetei S.

În zona centrală a cuptorului H se găseşte o înfăşurare suplimentară de rezistenţă electrică, care va asigura o temperatură $T_s > T_0$ în aşa fel încît în acest punct compusul se va afla sub formă topită. Ridicarea temperaturii eşantionului la T_0 cu ajutorul cuptorului H, va favoriza fenomenele

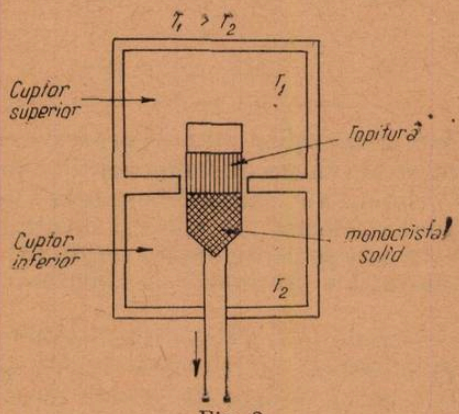


Fig. 2

de difuzie în interiorul eşantionului şi va limita gradul de purificare aşteptat. Repetarea operaţiei de purificare, cu îndepărtarea porţiunii unde s-au aglomerat impurităţile, au condus la o bună purificare a eşantionului. Acest lucru a fost probat şi prin proprietăţile electrice ale eşantioanelor de Ag_2S şi Ag_2Se care au suferit purificarea.

În cazul Ag_2S, Ag_2Se şi Ag_2Te creşterea de monocristale din topitură (metoda Bridgman) nu a dat rezultate [2],[13]. S-a observat că se pot obţine doar monocristale ale fazei de temperatură înaltă, iar în momentul răcirii, la punctul de transformare de fază, eşantioanele devin policristaline. [2].

În figura 2 este reprezentata schema instalaţiei luiBridgman.

Spre deosebire de chalcongenurile de Ag, chalcogenurile de Cu se pot obţine sub formă de monocristal prin metoda Bridgman. Această deosebire se regăseşte şi în proprietăţile mecanice ale substanţelor. În timp ce Cu_2Se este dur şi foarte casant, compuşii argintului sînt ductili, moi şi au proprietăţi mecanice apropiate de ale metalelor.

Obţinerea straturilor subţiri de compuşi binari.

În ceea ce priveşte obţinerea straturilor subţiri ale compuşilor binari între grupa I şi grupa VI, în literatura de specialitate se folosesc mai multe metode :

a) Metoda evaporării -„ flash". În cazul compuşilor care se descompun extrem de uşor odată cu încălzirea, se foloseşte evaporarea foarte rapidă a compusului. Pentru aceasta, evaporarea se face într-o bărcuţă din tablă de tantal, wolfram sau molibden, prin care se trec pulsuri de curenţi foarte mari. Pentru un interval de timp foarte scurt, compusul este încălzit la temperaturi mult mai ridicate decît punctul său de topire, încît substanţa se evaporă deodată din cuptoraşul puternic încălzit, fără

să se descompună. Este o metodă mai dificil de realizat, dar care dă în general rezultate foarte bune pentru obținerea straturilor stoichiometrice [14], [9].

b) Metoda evaporării obișnuite. Compusul este evaporat într-un cuptoraș, cu viteză de evaporare obișnuită, mai mică de 100 Å/s [10], [15]. În acest caz, cel mai adesea, evaporarea este însoțită de o disociere mai mult sau mai puțin importantă a compusului, depinzînd de diferența dintre tensiunile de vapori ale componenților. Evaporînd compusul pînă la epuizarea încărcăturii creuzetului, se obține în general un strat de compoziție neomogenă. Dacă evaporarea este oprită înainte, se pot obține straturi omogene și stoichiometrice, așa cum a obținut Paparoditis [15] la Ag_2Te. Același autor indică pentru alte substanțe necesitatea unui tratament termic după evaporare, care ajută la obținerea stoichiometriei.

c) Metoda evaporării componenților. Componenții sînt evaporați din două creuzete apropiate, simultan sau succesiv [16], [17]. În acest caz straturile sînt nestoichiometrice, dar un tratament termic efectuat la o temperatură destul de ridicată și bine aleasă, poate îndepărta surplusul componentului mai volatil și omogeniza stratul, conducînd la un compus stoichiometric.

BIBLIOGRAFIE

1. *F.C. Kracek* — Trans. Amer. Geophys. Union 27, 364 (1946)
2. *P. Junod* — Helvetica Physica Acta 32, 567 (1959)
3. *G. Wagner* — J. Chem. Phys. 21, 2, 1819 (1953).
4. *W. Hume-Rothery, C.V. Raynor* — The Structure of Metals and Alloys London, (1954)
5. *Nilo Valverde* — Zeit. Phys. Chem. 70, 113, 128 (1970)
6. *R. Roulié, M. Suders, J. Mahenc* — J. Chim. Phys. 67, 5, 1013 (1970)
7. *J.B.Conn, R.C. Taylor* — J. Electrochem. Soc. 107, 977, (1960)
8. *R. Dalven* — J. Appl. Phys. 41, 12, 3034 (1970).
9. *S.G. Ellis* — J. Appl. Phys. 38,7 , 2906 (1967)
10. *N.G. Dhere, A. Goswami* — Thin Solid Films, 5, 137 (1970)
11. *R. Marshall, S. Mitra* — J. Appl. Phys. 36, 3882 (1965)
12. *K. Vancon, H. Rodot* — ComptRendus 260, 1908 (1965)
13. *T.H. Mohr* — Ann. Phys. 14, 6—8, 377 (1954).
14. *B.A. Unvala, J. H. Woolcock, D B. Holt* — Brit. J. Appl. Phys. 1,2 (1968)
15. *C. Paparoditis* — J. Phys. Radium 25, 226 (1964).
16. *K.G. Günther* — Compound Semiconductors vol. 1, ed. Willardson-Goering N—Y (1962)
17. *Chou Ching Liang*, Z.G. Pinsker — Kristalografia, 7, 1, 52 (1962).

EFECTE ELECTRONICE ȘI STERICE ÎN CHIMIA ORGANICĂ

Conf. Dr. *DINU ZĂVOIANU**, Univ. București

Stabilirea unor relații între structura și reactivitatea compușilor organici este o problemă de mare actualitate a chimiei organice.

Se știe că unele grupe de atomi influențează reactivitatea reactanților fără a lua parte direct la reacție. Influența acestor grupe se exercită pe trei căi diferite, cunoscute sub denumirile de *efecte inductive* (sau interacțiuni electrostatice între legăturile de orice fel σ, sau π din moleculă), *efecte de conjugare* (interacțiuni mecanic cuantice la care participă electroni

* Facultatea de Chimie

π sau p) şi *efecte sterice* (influenţe ale configuraţiei sau conformaţiei moleculelor asupra vitezei de reacţie). Modificările reactivităţii unui anumit atom într-o moleculă (centru de reacţie, grupă funcţională) care se produc atunci cînd se variază o grupă de atomi ce nu participă la reacţie, sînt astfel disociate în trei efecte (de fapt, mai de grabă, trei cauze), decurgînd din principiile fundamentale ale teoriei electronice, şi ale mecanicii cuantice. Pentru justa evaluare a influenţelor observate, este necesar să se ţină seama de aceste efecte atît asupra stării fundamentale a moleculelor reactanţilor, cît mai ales asupra stării de tranziţie a reacţiei (numită şi complex activat).

Unele reacţii decurg, în anumite condiţii, pînă la stabilirea unui echilibru. Starea de echilibru este corelată cu energia liberă de reacţie: constanta de echilibru se poate calcula din energia liberă de reacţie şi invers după relaţia:

$$\Delta G^{\neq} = - RT \ln K^{\neq}$$

în care $\Delta G^{\neq}$ este energia liberă de activare

$K^{\neq}$ este constanta de echilibru

În unele reacţii echilibrul este mult deplasat într-unul din sensurile posibile, aşa că reacţia este practic ireversibilă. Se întîmplă, pe de altă parte, ca din aceiaşi reactanţi să se formeze mai mulţi produşi, în reacţii paralele. În acest caz predomină produsul a cărui viteză de formare este cea mai mare, fără ca acest produs să fie neapărat compusul termodinamic cel mai stabil şi deci echilibrul să fie atins. Formarea produşilor reacţiilor de acest tip este deci determinată de viteza de reacţie, iar informaţii despre mecanismul acestor reacţii se pot obţine din cinetica de reacţie. Putem distinge prin urmare două tipuri de reacţii, unele *controlate termodinamic*, altele *controlate cinetic* (se mai cunosc şi sub numele: reacţii cu terminaţie sau finisare termodinamică, respectiv cinetică).

Starea de echilibru este determinată de stabilitatea reactanţilor în raport cu a produşilor de reacţie, ambii în *stare fundamentală*, sau mai exact, de diferenţa între energiile libere ale sistemului chimic înainte şi după reacţie. Mersul reacţiilor controlate cinetic este determinat de stabilitatea şi de probabilitatea formării stării de tranziţie (a complexului activat), adică de entalpia şi de entropia de activare ale reacţiei. Aceşti parametri de activare pot fi calculaţi cu ajutorul constantelor de viteză determinate experimental, după relaţiile:

$$\Delta H^{\neq} = 4{,}575 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2 T_1}{k_1 T_2}$$

$$\Delta S^{\neq} = - 47{,}21 + \frac{\Delta H^{\neq}}{T_1} + 4{,}757 \log \frac{k_1}{T_1}$$

Înainte de a ne ocupa de mecanismul unei reacţii sau de reactivitatea unei molecule într-o anumită reacţie, trebuie să ştim dacă reacţia se desfăşoară sub control termodinamic sau cinetic.

Un exemplu de reacţie controlată termodinamic îl constituie formarea acetalilor acetaldehidei cu diferiţi alcooli în condiţii experimentale identice (tabela 1).

Tabela 1

Alcool	% de acetal la echilibru	Constanta de echilibru K
Metanol	87	2,4
Etanol	78	1,2
n-Butanol	88	3,1
Ciclohexanol	56	0,26
2—Propanol	39	0,10
Alcool butilic tert.	23	0,02

Din examinarea datelor cuprinse în tabela 1, se constată că echilibrul este mai deplasat în favoarea formării acetalului la alcoolii primari decît la cei secundari şi este cel mai nefavorabil la alcoolul terţiar butilic. Deci există deosebiri de reactivitate între diferiţi alcooli în funcţie de structura lor.

În cazul formării semicarbazonelor aldehidelor şi cetonelor se observă un antagonism între echilibru şi viteza de reacţie. Viteza de reacţie în acest caz este mai mică la aldehide decît la cetone, dar echilibrul este mai favorabil formării semicarbazonelor aldehidelor decît a semicarbazonelor cetonelor (vezi tabela 2).

Dacă se lasă să reacţioneze un amestec compus din cîte un mol de furfurol, ciclohexanonă şi semicarbazidă, şi se prelucrează amestecul după cîteva secunde, rezultă semicarbazona ciclohexanonei; dacă însă se lasă substanţele din amestec în contact mai multe ore, pentru stabilirea echilibrului, rezultă exclusiv semicarbazona furfurolului.

Structura substanţelor organice este determinată de mai multe efecte care se exercită între atomii sau grupările atomice din moleculă. Într-o moleculă organică există o strînsă interdependenţă între gruparea funcţională şi radicalul legat de ea.

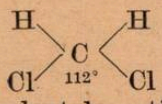
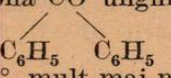
Tabela 2

Substanţa	Constanta de viteză k	Constanta de echilibru K
Furfurol	0,0122	132000
Ciclohexanona	0,600	467

Efectele structurale pot fi clasificate în următoarele categorii: *efectul inductiv* sau *electrostatic*, *efectul electromer* (*mezomer*) sau *efectul de conjugare* şi *efectul steric*. Primele două efecte sînt legate de distribuţia electronică din moleculă, iar al treilea efect este legat de poziţia atomilor în spaţiul tridimensional.

De exemplu, distanţele interatomice, unghiurile dintre valenţe, polaritatea şi polarizabilitatea unor legături covalente sînt proprietăţi care depind de *efectul inductiv*, care se exercită într-o moleculă şi, la rîndul lor, aceste proprietăţi determină reacţionabilitatea substanţelor organice.

În acest sens, se poate cita exemplul derivaţilor fluoruraţi. În derivaţii care conţin un singur atom de fluor distanţa C — F are valoarea de 1,42 Å, iar în derivaţii care conţin doi sau mai mulţi atomi de fluor, distanţa C — F scade la 1,35 — 1,36 Å. Această scurtare a distanţei C — F se datoreşte interacţiilor care au loc între atomii de fluor din derivaţii polifluoruraţi. Această micşorare determină o creştere a energiei de legătură dintre halogen şi carbon, ceea ce explică inerţia chimică a derivaţilor polifluoruraţi. Prezenţa atomului de fluor într-o moleculă care conţine clor poate modifica distanţa C — Cl, micşorînd-o de la 1,76—1,77 Å la 1,70 Å, precum şi distanţa C — C. De exemplu, în acidul trifluoracetic distanţa C — C devine 1,48Å în loc de 1,54 Å corespunzător acidului acetic nesubstituit.

În diclormetan  datorită interacţiilor dintre atomii de clor, unghiul dintre valenţele satisfăcute cu aceşti atomi este de 112°, mai mare decît unghiul obişnuit dintre valenţele atomului de carbon de 109°28′. În benzofenonă  unghiul dintre valenţele satisfăcute cu radicali fenil este de 135°, mult mai mare decît unghiul dintre valenţele atomului de carbon care prezintă hibridizare sp^2 (120°).

Deformarea unghiului din molecula benzofenonei se datoreşte interacţiilor intramoleculare care au loc între radicalii fenil şi gruparea carbonil.

Cercetările efectuate în ultima vreme au arătat că este posibilă chiar stabilirea unor relaţii cantitative între structură şi reactivitate, dacă se ia în considerare separat contribuţia fiecărui efect pe care îl pot exercita substituenţii sau un anumit element structural din moleculă şi dacă se ţine seama de posibilitatea de combinare a acestor efecte conducînd la un efect global.

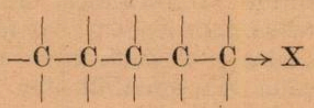
Influenţele reciproce care se exercită între atomii unei molecule au drept efect modificările proprietăţilor fizice, ale echilibrului de reacţie, vitezelor de reacţie, precum şi formarea unor anumiţi izomeri sterici.

Efectul inductiv.

Dacă în molecula unei hidrocarburi se introduce un atom de halogen X, legătura C—X devine polară, datorită caracterului electronegativ al halogenului şi apare o disimetrie electrică, care induce apoi şi deplasarea electronilor sigma ai celorlalte legături covalente.

Deplasarea electronilor sigma d i n t r - o m o l e c u l ă *printr-un mecanism de inducţie electrostatică, cauzată de prezenţa anumitor atomi se numeşte efect inductiv.* Deplasarea avînd loc chiar în starea fundamentală adică în starea normală a moleculei, efectul este denumit *efect inductiv static* notat convenţional cu I_s.

Se poate reprezenta grafic efectul inductiv în molecula unui derivat halogenat:



Săgeţile indică sensul de deplasare a electronilor sigma.

Atomul de halogen prezent în molecula organică este considerat ca fiind un atom cheie care induce în moleculă un efect inductiv, printr-o polarizare a electronilor legăturilor covalente simple.

În afară de efectul inductiv static care se datoreşte atomului cheie, electronii sigma se pot deplasa şi sub acţiunea unei cauze externe, avînd loc un fenomen de polarizabilitate care încetează odată cu dispariţia acestei cauze externe. În acest caz avem de a face cu un *efect inductiv dinamic*, notat convenţional cu I_d.

Un ultim efect cauzat de prezenţa unui atom cheie în molecula organică îl constituie *efectul global de cîmp*, care constă în micşorarea posibilităţii introducerii în moleculă a unui atom prevăzut cu acelaşi caracter electric ca şi atomul cheie preexistent în moleculă.

Efectul inductiv static respingător şi atrăgător de electroni.

Dacă într-un compus de formula generală $A - CR_3$, densitatea electronică este mai mare pentru restul $- CR_3$ decît în acelaşi rest din compusul $H - CR_3$, se consideră că gruparea A posedă un caracter respingător de electroni adică are un caracter electropozitiv. Această grupare exercită un *efect inductiv respingător de electroni*, notat convenţional cu $+ I$.

Dacă în compusul de formulă generală $B - CR_3$, densitatea electronică în restul $- CR_3$, este mai mică decît în acelaşi rest din compusul $H - CR_3$, se consideră că gruparea B posedă un caracter atrăgător de electroni adică are un caracter electronegativ. Această grupare exercită un *efect inductiv atrăgător de electroni*, notat convenţional cu $- I$.

Efectul inductiv atrăgător de electroni al unui atom depinde de caracterul său electronegativ şi anume creşte odată cu acesta.

Efectul inductiv exercitat de către un atom sau o grupare de atomi nu este constant, caracteristic, el depinzînd de diferenţa de electronegativitate dintre atomii care participă la legătura respectivă, precum şi de influenţele exercitate de către alte grupări polare existente în moleculă.

Trebuie menţionată de asemenea deosebirea care există între efectul exercitat de atomii neutri (cu caracter electropozitiv sau electronegativ) şi efectul exercitat de atomii care posedă sarcini electrice.

De exemplu, substituenţii anionici $- \overline{O} -$, $- \overline{S} -$, sînt consideraţi ca fiind respingători de electroni mai puternici decît atomii neutri cu caracter electropozitiv, iar substituenţii cationici $- \overset{+}{N}R_3$, $- \overset{+}{S}R_2$ sînt consideraţi ca fiind atrăgători de electroni mai puternici decît atomii neutri cu caracter electronegativ.

Grupările polare ca : $- \overset{+}{N}O_2$, $- \overset{+}{S}O\overset{-}{R}$ sînt legate întotdeauna de radicalul organic prin intermediul atomului care prezintă sarcina fracţionară pozitivă şi deci sînt atrăgătoare de electroni.

Experimental s-a constatat creşterea efectului atrăgător de electroni al unui atom sau al unui atom dintr-o grupare odată cu numărul grupei din sistemul periodic din care face parte atomul respectiv, concomitent cu scăderea în funcţie de creşterea numărului perioadei :

$$- CH_3 < - NH_2 < OH < - F$$

$$- F > - Cl > - Br > - I$$

În ceea ce privește radicalii nesaturați sau aromatici (vinil, etinil sau fenil) ei prezintă un caracter atrăgător de electroni :

$$CH_2 = CH \leftarrow R\,;\quad C_6H_5 \leftarrow R\,;\quad HC{\equiv}C \leftarrow R$$

Radicalii vinil și fenil prezintă aceeași intensitate, iar radicalul etinil manifestă cel mai puternic caracter atrăgător de electroni, putînd atrage chiar electronii vinilului sau fenilului :

$$CH_2 = CH \longrightarrow C{\equiv}CH\,;\quad C_6H_5 \longrightarrow C{\equiv}CH$$

Radicalii alchilici prezintă un efect inductiv respingător de electroni, efect care crește în intensitate cu ramificarea radicalului :

$$CH_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix} \!\!\rangle\, CH \;<\; \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3{-}CH \\ CH_3 \end{matrix}$$

Efectul inductiv dinamic

Efectul inductiv dinamic se mai numește și efect *inductomeric* și este un efect de polarizabilitate. Apariția lui se datorește unor forțe electrice care apar în centrul de reacție în starea de tranziție, asupra unei părți din molecula care se poate polariza. Semnul acestui efect de polarizabilitate este în funcție de necesitățile electronice ale reacției, deplasările făcîndu-se în sensul înlesnirii reacției care are loc.

Deci *efectul inductiv dinamic* notat convențional cu I_d este efectul de polarizabilitate pe care îl suferă atomii sau grupările de atomi de-a lungul legăturilor covalente simple. Această polarizabilitate depinde de puterea cu care sînt reținuți electronii de valență aceștia fiind cu atît mai puternic reținuți cu cît sînt mai puțin polarizabili. Rezultă că efectul inductiv dinamic depinde de grupa și de perioada în care se găsește elementul respectiv în sistemul periodic al elementelor.

Efectul inductiv se manifestă în moleculele care au cele mai diferite structuri și poate fi determinat experimental. O metodă uzuală constă în studiul influenței exercitate de diverși atomi sau grupări de atomi asupra tăriei acizilor carboxilici din molecula cărora fac parte aceste grupări.

De exemplu, dacă se studiază comparativ constantele de disociere ale acizilor carboxilici cu cele ale acizilor halogenați corespunzători, se constată că prin introducerea atomilor de halogen în molecula unui acid carboxilic, efectul inductiv atrăgător de electroni al halogenului atrage toți electronii, inclusiv electronul de valență al hidrogenului, acesta putîndu-se desprinde ușor sub formă de proton :

$$CH_3{-}COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$K_1 = \frac{(CH_3COO^-)\,(H^+)}{(CH_3\,COOH)}$$

$$XCH_2COOH \rightleftharpoons XCH_2COO^- + H^+$$

$$K_2 = \frac{(XCH_2COO^-)(H^+)}{(XCH_2COOH)}$$

K_2 este mai mare decît K_1.

Dacă se studiază constantele de disociere ale acizilor acetic şi formic, se observă că acidul formic are o constantă de disociere mai mare decît acidul acetic; acidul acetic diferă de acidul formic printr-o grupare metil respingătoare de electroni, deci constanta de disociere va fi mai mică:

$$HCOOH \rightleftarrows HCOO^- + H^+$$

$$K_{HCOOH} = \frac{(HCOO^-)(H^+)}{(HCOOH)}$$

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

$$K_{CH_3COOH} = \frac{(CH_3COO^-)(H^+)}{(CH_3COOH)}$$

K_{HCOOH} este mai mare decît K_{CH_3COOH}

În tabela 3 sînt trecute constantele de disociere ale unor acizi de tipul $X - CH_2 - COOH$

Tabela 3

X	$X-CH_2-COOH$	$K_a \cdot 10^{-5}$
CH_3	CH_3-CH_2-COOH	1,34
I	$I-CH_2-COOH$	75
Br	$Br-CH_2-COOH$	138
Cl	$Cl-CH_2-COOH$	155
F	$F-CH_2-COOH$	217
H	$H-CH_2-COOH$	1,82
C_6H_5	$C_6H_5CH_2-COOH$	5,60
CH_3O	CH_3OCH_2-COOH	33,1

Dacă se examinează constantele de disociere ale acizilor monocarboxilici, se constată că înlocuirea atomilor de hidrogen din acidul acetic prin grupe metil duce la scăderea constantei de disociere. Aciditatea descreşte cu numărul grupelor metil substituite la atomul vecin cu carboxilul:

	CH_3-COOH	CH_3-CH_2-COOH	$(CH_3)_3COOH$
$K_a \cdot 10^{-5}$	1,75	1,33	0,89

Omologii acidului propionic, cu catenă liniară, au aproximativ aceeaşi tărie ca acest acid, ceea ce dovedeşte că grupele alchil mai lungi au aproape aceeaşi influenţă ca metilul, cînd sînt substituite la atomul de carbon vecin cu carboxilul, în acidul acetic.

Efectul inductiv depinde de distanţa la care se află atomul sau gruparea de atomi polară faţă de centrul de reacţie, precum şi de numărul acestor atomi în moleculă; el scade cu distanţa faţă de centrul de reacţie şi creşte cu numărul de grupări polare (vezi tabela 4)

Efecte inductive atrăgătoare de electroni, puternice ($-I$) produc şi grupele CN, COOH şi CO: acidul malonic $(CH_2)_2$ $(COOH)_2$ este aproximativ de aceeaşi tărie ca acidul monocloracetic. Mult mai puternic apare acest efect la grupele NO_2 şi SO_2, care posedă la atomul central, sarcini formale pozitive, datorite legăturilor coordinative dipolare pe care le conţin.

Seria următoare cuprinde cîţiva dintre substituenţii ce se întîlnesc în acizii carboxilici saturaţi, clasaţi în ordinea descrescîndă a efectului lor atrăgător de electroni:

$$\underset{-I}{NO_2 > F > Cl > Br > I > OR > NR_2 > H;CH_3} < R_{prim} < R_{sec} < \underset{+I}{R_{tert}}$$

Tabela 4

		$K_a \cdot 10^{-5}$
Acid acetic	$CH_3 - COOH$	1,82
Acid cloracetic	$ClCH_2 - COOH$	155
Acid dicloracetic	$Cl_2CH - COOH$	5100
Acid tricloracetic	$Cl_3C - COOH$	120000
Acid propionic	$CH_3 - CH_2 - COOH$	1,34
Acid alfa clor propionic	$CH_3 - CHCl - COOH$	147
Acid beta clorpropionic	$ClCH_2 - CH_2 - COOH$	8,2
Acid butiric	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$	1,5
Acid alfa clorbutiric	$CH_3 - CH_2 - CHCl - COOH$	139
Acid beta clorbutiric	$CH_3 - CHCl - CH_2 - COOH$	8,9
Acid gama clorbutiric	$ClCH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$	3,0

În tabela 5 sînt trecute constantele de aciditate (disociere) ale acizilor alifatici hidroxilaţi.

Comparînd constantele de aciditate ale acestor acizi hidroxilaţi cu cele ale acizilor corespunzători halogenaţi, se observă că efectul inductiv al grupării hidroxil este mai mic în intensitate ca cel al grupării halogen,

Tabela 5

		$K_a \cdot 10^{-5}$
Acid propionic	$CH_3 - CH_2 - COOH$	1,34
Acid alfa hidroxi propionic	$CH_3 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle \vert}{CH}} - COOH$	13,80
Acid beta hidroxizi propionic	$\underset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle \vert}{CH_2}} - CH_2 - COOH$	3,11

tocmai din cauza scăderii caracterului electronegativ al elementului potrivit poziţiei pe care o ocupă în sistemul lui Mendeleev.

În tabela 6 sînt trecute constantele de aciditate ale unor acizi nesaturaţi:

Tabela 6

		$K_a \cdot 10^{-5}$
Acid acetic	$CH_3 - COOH$	1,82
Acid propenoic (acrilic)	$CH_2 = CH - COOH$	5,56
Acid buten - 3 - oic (vinilacetic)	$CH_2 = CH - CH_2 - COOH$	4,62
Acid penten - 4 - oic	$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - COOH$	2,11
Acid hexen — 5 — oic	$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$	1,80
Acid fenilacetic	$C_6H_5 - CH_2 - COOH$	4,88
Acid beta fenil propionic	$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - COOH$	2,19

Din examinarea datelor cuprinse în tabela 6 se observă că radicalul vinil exercită un efect — *I* mult mai slab, comparativ cu halogenii și gruparea hidroxil, dar apropiat de efectul exercitat de radicalul fenil.

Efectele inductive respingătoare și atrăgătoare de electroni pot fi puse în evidență și în cazul aminelor alifatice și aromatice. Astfel, dacă în molecula amoniacului se înlocuiesc atomii de hidrogen cu radicali alifatici, crește bazicitatea din cauza respingerii electronilor de către radicalii introduși (deci dubletul electronic neparticipant de la atomul de azot devine

Tabela 7

		$K_b \cdot 10^{-5}$
Amoniac	HNH_2	1,7
Metilamina	CH_3NH_2	43,8
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	52,0
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	5,5
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	34,0
Dietilamina	$(C_2H_5)_2NH$	96,0
Trietilamina	$(C_2H_5)_3N$	56,5
Aninlina	$C_6H_5NH_2$	$3,8.10^{-10}$
o-Toluidina	$CH_3C_6H_4NH_2$	2,5 "
m-Toluidina	—	4,9 "
p-Toluidina	—	11,8 "
Dimetilanilina	$C_6H_5N(CH_3)_2$	11,5 "
Dietilanilina	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	365 "
Difenilamina	$(C_6H_5)_2NH$	$7,6.10^{-14}$

mai mobil și poate fixa cu ușurință un proton din mediu), iar dacă se înlocuiesc atomii de hidrogen cu radicali aromatici, bazicitatea scade ca urmare a unui efect de blocare a electronilor neparticipanți de la atomul de azot.

În tabela 7 sînt trecute constantele de bazicitate ale unor amine alifatice și aromatice, precum și constanta de bazicitate a amoniacului.

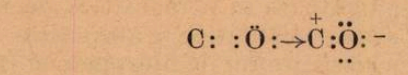
Din examinarea datelor din tabela 7 se observă o creștere a constantelor de bazicitate la aminele primare și secundare, față de constanta de bazicitate a amoniacului, iar în cazul aminelor terțiare alifatice se observă o constantă de bazicitate mai mică decît pentru aminele primare și secundare, probabil din cauza concurării efectului inductiv de către un efect steric datorat îngrămădirii de radicali în jurul atomului de azot cu electroni neparticipanți.

În cazul aminelor aromatice se observă scăderea constantelor de bazicitate față de amoniac; dacă se introduc în molecula anilinei radicali alifatici, atunci are loc o creștere a constantei de bazicitate față de anilină și invers prin introducerea a încă unui radical fenil constanta de bazicitate scade în mod substanțial.

Efectul electromer.

În molecule care conțin legături duble sau triple (electroni π) este posibilă (în afară de efectul inductiv) și o deplasare de electroni de un alt tip : una din perechile de electroni care compun dubla legătură se depla-

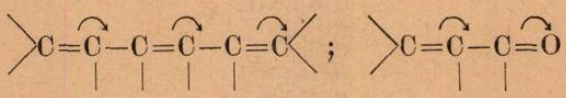
sează astfel încît să aparţină în întregime unuia dintre atomi. Acesta dobîndeşte un octet complet şi o sarcină negativă, iar celălalt atom (căruia îi rămîn şase electroni, un sextet) are acum o sarcină pozitivă :



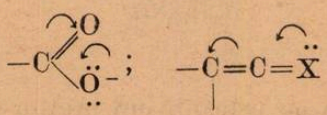
O asemenea deplasare a electronilor π se numeşte deplasare electromeră şi se notează convenţional cu *E*.

După felul electronilor între care au loc interacţii care dau naştere deplasărilor electromere deosebim :

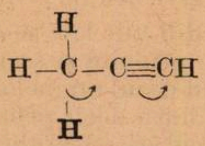
— Conjugarea între electronii π şi electronii π ; interacţiile se stabilesc între electronii π ai legăturilor duble despărţite prin legături simple, fie ele omogene sau heterogene :



— Conjugarea între electronii π şi electronii p ; interacţiile au loc între electronii π ai unei legături duble (homogene sau heterogene) şi între electronii neparticipanţi ai unui anumit atom plasat convenabil :



— Conjugarea între electronii π şi electronii σ ; interacţiile pot avea loc între electronii π ai unei legături duble sau triple şi între electronii σ ai unei legături simple (în special legătura C—H) :



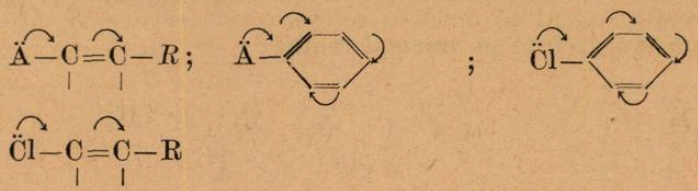
— Conjugare între electronii π şi electronii împerecheaţi. Are loc în radicalii de tipul trifenilmetil sau derivaţi ai acestuia.

Efectul electromer static

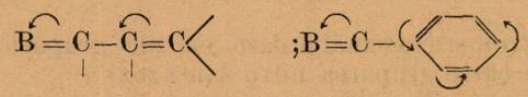
Ca şi în cazul efectului inductiv, constatările experimentale au arătat că unii atomi sau grupări de atomi exercită un efect electromer, care poate fi respingător de electroni, notat convenţional cu $+E_s$, sau *M* (mezomer), sau atrăgător de electroni, notat convenţional cu $-E_s$.

Dacă o grupare de atomi sau un atom notat cu A, care posedă dublete de electroni neparticipanţi, este legat direct de un atom de carbon implicat într-o dublă legătură (sau de un rest nesaturat) are loc o deplasare a electronilor prin efect electromer, producîndu-se o descreştere a densităţii electronice a lui A şi o creştere a densităţii electronice a restului nesaturat.

Gruparea A acționează ca o grupare care respinge electronii :



Este însă posibil ca o grupare notată cu B, care se găsește la capătul unui sistem nesaturat și participă la o legătură dublă, să acționeze ca atrăgătoare de electroni, adică exercită un efect $-E_s$.

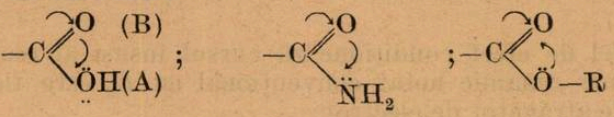


În tabela 8 sînt trecute diverse grupări atomice care prezintă $+E$ și $-E_s$.

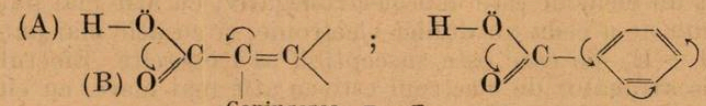
Tabela 8

Efect $+E_s$	Efect $-E_s$
$-\overset{+}{\bar{O}} > OR > \overset{+}{O}R_2$	$= \overset{+}{N}R_2 > = NR$
$-\bar{S} > SR > \overset{+}{S}R_2$	$= O > = NR > = CR_2$
$-F > Cl > Br > I$	$= S > = O$
	$\equiv N > \equiv CR$

În unele cazuri, efectele $+E_s$ și $-E_s$. se pot combina, ca de exemplu în gruparea carboxil :

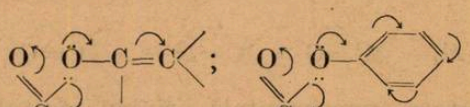


Dacă una din grupările indicate este legată de un radical nesaturat, ca vinil sau fenil, acesta va exercita un efect electromer atrăgător de electroni, $-E_s$, deoarece gruparea carbonil este conjugată cu restul nesaturat, iar atomii de oxigen sau azot (din grupările —OH, —OR, $-NH_2$) nu sînt conjugați :



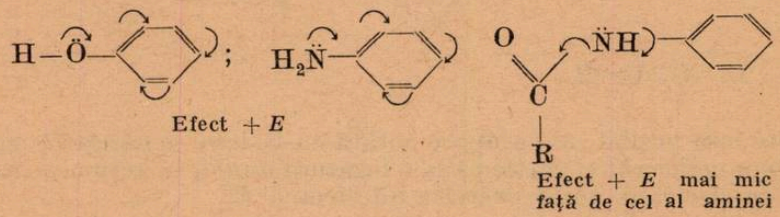
Conjugarea $\pi - \pi$
efectul $-E_s$ al grupării COOH

Dacă legarea grupării carboxil de radicalul nesaturat se face prin intermediul atomului de oxigen din gruparea oxidril OH, se exercită un efect $+E_s$:



Conjugare $p - \pi$
Efect $+E_s$

Efectul exercitat de atomul notat cu A este contrar efectului exercitat de atomul notat cu B. Aceste două efecte sînt competitive explicîndu-se în modul acesta faptul că acilarea micşorează efectul $+E_s$ al grupărilor amino şi hidroxil grefate pe nucleul fenilic :



Efect $+E$

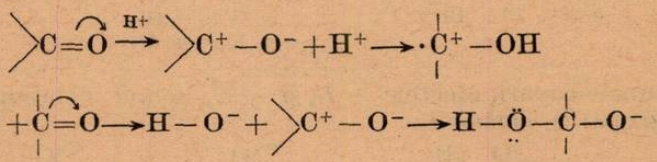
Efect $+E$ mai mic faţă de cel al aminei

Efecte electromere asemănătoare cu ale grupării — COOH, mai sînt exercitate de către gruparea nitro sau azoxi.

Efectul electromer dinamic

În cazul cînd molecula care conţine electroni π vine în contact cu un reactiv polar, deplasarea electronilor π se poate accentua, dubletul de electroni π fiind deplasat complet, atingîndu-se chiar diferitele stări limită sau structuri activate ale moleculei nesaturate.

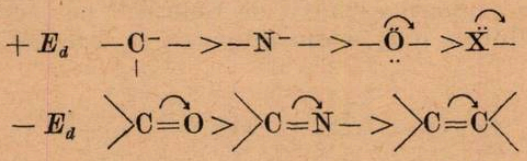
De exemplu, sub influenţa unui proton sau a grupării $-OH^-$, deplasarea dubletului de electroni π din gruparea carbonil poate fi totală :



Un astfel de efect condiţionează cursul însuşi al reacţiilor. Acest efect electromer dinamic notat convenţional cu E_d este fie respingător de electroni fie atrăgător de electroni.

Efectul electromer dinamic se manifestă în acelaşi sens cu efectul electromer static, accentuînd polaritatea legăturii. Trebuie subliniat ca şi în cazul efectului inductiv, că efectul electromer static se referă la polaritatea moleculei, iar efectul electromer dinamic se referă la polarizabilitatea moleculei.

Cu cît un element este mai electronegativ, cu atît mai puţin manifestă tendinţa de a ceda un dublet electronic, şi cu atît mai puţin intens este efectul $+ E_d$ pe care este susceptibil să-l exercite. Efectul electromer dinamic atrăgător de electroni este cu atît mai mare, cu cît electronegativitatea atomului implicat în legătura dublă este mai mare, în acest fel putîndu-se explica ordinea următoare :



O altă constatare experimentală privind efectul $+ E_d$ o constituie influenţa volumului atomilor care exercită acest efect, efectul fiind cu atît mai puternic, cu cît volumul este mai mic, exemplul cel mai sugestiv fiind în cazul halogenilor.

Efectul $+ E_d$ descreşte în ordinea : F > Cl > Br > I

Scăderea efectului $+ E_d$ cu creşterea volumului se explică prin tendinţa scăzută pe care o au atomii cu volum mare de a ceda un dublet electronic pentru a forma o dublă legătură.

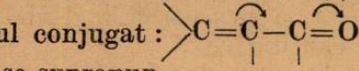
Ţinînd seama de principiul acoperirii orbitalilor, dubla legătură se formează cu atît mai uşor cu cît orbitalii *p* ai atomilor participanţi la dubla legătură provin de la atomi care au volume apropiate ca mărime. Din această cauză fuzionarea unui orbital *p* al carbonului cu un orbital *p* al unui atom mai voluminos are loc mai greu.

În cazul derivaţilor funcţiilor hidroxil, amino şi tiol se manifestă efecte $+ E_d$ mai puternice decît în cazul halogenilor. Radicalii nesaturaţi vinil, etinil şi fenil, în funcţie de substituentul grefat, pot ceda sau accepta un dublet electronic, fiind consideraţi că prezintă fie efect $+ E_d$, fie efect $- E_d$.

Suprapunerea efectelor.

În funcţie de structura moleculelor respective în care se află, atomii sau grupările atomice pot exercita fie un efect inductiv, fie un efect electromer, ele putînd fi de acelaşi semn sau de semn contrar.

De exemplu, în molecula clorbenzenului substituentul clor prezintă un efect inductiv atrăgător de electroni $- I$ şi un efect electromer respingător de electroni $+ E$. Aceste două efecte sînt în competiţie şi predomină întotdeauna efectul electromer. Ţinînd seama însă de tăria efectului inductiv atrăgător de electroni care este funcţie de electronegativitatea halogenului, rezultanta celor două efecte antagoniste va fi redusă (viteza de reacţie determinată de efectul electromer este mică) . Aceeaşi constatare se poate face şi în cazul fenolului (substituentul OH are un efect inductiv $-I$ şi, un efect electromer $+ E$); şi în cazul grupării NH_2.

În sistemul conjugat :  efectele inductiv $- I$ şi electromer $- E$ se suprapun.

Aceeaşi suprapunere a efectelor atrăgătoare de electroni $- I$ şi $- E$ o regăsim în cazul substituentului nitro care introdus în molecula acidului benzoic determină o creştere a constantei de aciditate mai mare pentru poziţia para decît pentru poziţia meta (intervine numai efectul $-I$).

ASUPRA NOŢIUNII DE SISTEM MATERIAL sau DESPRE FORMELE MATERIEI CA SISTEME INTEGRALE

Prof. *DUMITRU MANDA**, Giurgiu

Este ştiut că termenul fizică îşi are originea de la cuvîntul φυτις= natură. În acest sens, fizica ar fi o ştiinţă a naturii, accepţiune depăşită, însă, astăzi. Gîndirea ştiinţifică contemporană recunoaşte faptul că nu este posibilă o singură ştiinţă a naturii şi că obiectele şi procesele naturale trebuie să fie „ izolate" şi grupate (artificial) în mod convenabil pentru a se putea realiza o analiză ştiinţifică.

* Liceul Ion Maiorescu

Considerînd ansamblul A al obiectelor şi proceselor naturale, accesibile mijloacelor noastre de informaţie, pe care se pot opera „tăieturi", aşa fel încît să se poată constitui o mulţime a părţilor ansamblului A; aceste părţi ale ansamblului A vor constitui, pentru cercetător, tipuri de sisteme materiale.

Cercetarea ştiinţifică evidenţiază cîteva mulţimi de sisteme, studiate în diverse ramuri ale fizicii: electromagnetismul, termodinamica, fizica atomică şi nucleară, ş.a.

Mulţimea F a tipurilor de sisteme, care formează obiectul fizicii, nu este studiată însă în mod unitar, în sensul că nu există în prezent o singură teorie a oricărui sistem fizic.

Esenţial (filozofic) este faptul că obiectul fizicii, ca al oricărei ştiinţe a naturii, este format din sisteme materiale, existente în mod obiectiv, independent de obiectul cunoscător ca subiect.

În definirea exactă a acestei mulţimi de sisteme fizice, ca sisteme fizice există însă unele dificultăţi de ordin filozofic sesizate în literatura marxistă contemporană. Există o unică formă fizică de mişcare sau mai multe? Dacă sînt mai multe atunci de ce sînt (studiate) incluse într-o unitate?

— În concepţia lui Democrit asupra materiei este subliniată existenţa unor elemente ultime ale naturii — atomii — cu proprietăţi bine determinate, din ale căror combinaţii se nasc obiectele şi procesele naturii. Diversitatea calitativă a naturii ar putea fi dedusă din calităţile acestor elemente ultime.

Concepţia lui Democrit s-a dovedit neadecvată realităţii. Experienţa de cunoaştere, îndeosebi a ultimului secol, a condus la ideea inepuizabilităţii materiei şi la concepţia unei dialectici obiective a calităţii şi cantităţii

Ideea uniformităţii substanţiale a naturii a trebuit să facă loc unei concepţii mult mai complexe despre o ierarhizare relativă dar obiectivă, sub raport calitativ, a obiectelor şi proceselor materiale, ierarhizare legată de anumite caracteristici cantitative.

Mecanicismul, care reprezenta în fond încercarea de a realiza consecvent programul de cunoaştere a lui Democrit, a eşuat odată cu studiul proceselor electromagnetice. S-a ajuns la concluzia că există sisteme materiale care nu pot fi echivalente între ele (reducerea proceselor electrice la cele mecanice, sau invers, nu este posibilă). Studiul microobiectelor şi al cîmpurilor fizice a impus definitiv această concluzie.

În acelaşi timp însă, au fost puse în evidenţă aspecte unitare esenţiale de exemplu între proprietăţile sistemelor microfizice şi ale formaţiilor macroscopice, relaţii între cîmpuri şi corpuri, etc. Această unitate, care cuprinde în ea deosebirea, deci unitatea dialectică, nu mai reprezintă o idee simplă ca cea a atomismului antic, mecanicist; în înţelegerea acestei unităţi dialectice rezidă tocmai conţinutul ansamblului de eforturi ale cunoaşterii ştiinţifice a naturii.

Ca ştiinţă a naturii, fizica a descoperit structura dialectică a naturii şi pe măsura necesităţilor obiective ea a trebuit să se diversifice, să se specializeze şi să cuprindă o diversitate de aspecte a căror unitate nu se mai prezenta ca imediată, ci trebuia să fie descoperită şi demonstrată.

De aici dificultatea de a da o caracterizare riguroasă ansamblului de obiecte şi procese pe care le studiază fizica. Mai intervine, în plus, necesitatea de a utiliza metode de cercetare adecvate obiectului pe de o

parte, iar pe de alta istoricitatea procesului de cunoaştere, caracterul finit în fiecare moment al cunoaşterii, opus infinităţii obiectului.

O clasificare a ştiinţelor, delimitarea obiectului lor de studiu, trebuie să aibă în vedere atît existenţa în realitate a unor ansambluri caracteristice prin note distincte — sisteme mecanice, sisteme termodinamice, sisteme electromagnetice, etc. — legate, însă, în unităţi superioare, de asemenea în modalităţi determinate, cît şi modalităţile istoric determinate, pe care ştiinţa le foloseşte în studiu.

Obiectul ştiinţelor nu poate să fie considerat ca un dat absolut, pentru că el nu este un obiect al naturii, ci un obiect al naturii pentru cunoaştere. El nu este un produs al cunoaşterii (cum susţine pozitivismul), dar el nu poate fi „ cunoscut" decît într-o măsură determinată de cunoaşterea însăşi , de nivelul la care aceasta a ajuns, printr-un şir (trepte) de modele.

Faptul că fizica lucrează cu modele, bazate pe anumite ipoteze, pentru a reprezenta realitatea exterioară, ar putea genera eroarea că obiectul ei ar fi tocmai aceste produse ale cunoaşterii. Este,deci, necesară (mereu) o analiză pentru a evidenţia totdeauna referirea implicită a teoriei la realitatea obiectivă.

Ideea filozofică de formă de mişcare a materiei a căpătat un conţinut mai precis la Friederich Engels. Engels susţine că diversitatea fenomenelor naturii este dialectică, că toate procesele naturii reprezintă diferite forme ale mişcării materiale. Diversitatea formelor nu strică unitatea fundamentală a conţinutului. Căldura, electricitatea magnetismul, etc., nu sînt „ substanţe autonome", unităţi independente, ci forme ale mişcării materiale.

Engels a căutat să clasifice formele mişcării materiale, pe baza informaţiilor oferite de ştiinţă, în acea etapă de dezvoltare. Cel mai important lucru precizat de Engels este acela al *legării formei de mişcare de forme corespunzătoare de materie*, sau după Kedrov, de „ *purtătorul ei material*". De la diversitatea de forme a mişcării materiei Engels merge spre concepţia diversităţii corespunzătoare a materiei însăşi. Expresia *formă de mişcare a materiei*, proprie în sensul ei mai puţin precizat, este într-un fel depăşită în concepţia precizată a lui Engels, pentru că ea exprimă de fapt forme de mişcare ale diverselor forme de materie.

Materialismul dialectic duce, aşadar, la considerarea diverselor tipuri de sisteme materiale, caracterizate prin tipuri de interacţiuni specifice.

Obiectul fizicii trebuie să fie determinat, deci, avînd în vedere în primul rînd sistemele materiale şi interacţiunile lor. Formularea : „ fizica are drept obiect de studiu forma — (formele) — fizică de mişcare", sau altele echivalente, presupune existenţa a „ ceva" care are proprietatea de a evolua în timp într-un mod propriu, „ ceva" de natura proprietăţilor sau mărimilor, singurele pe care fizica le poate concepe ca variind în timp, şi în care îşi găseşte sens ideea de mişcare a sistemelor. Dar, aceste proprietăţi şi mărimi sînt multiple, fiecare caracterizează alte moduri de variaţie în timp, care pot fi specifice mişcării diverselor sisteme materiale, sau să caracterizeze numai anumite sisteme. Un conţinut precis al ideii de formă fizică de mişcare conduce la ideea de sistem fizic şi la interacţiunile sale cu alte sisteme.

— **Sistem material. Definiţii.**

Un sistem material este un ansamblu de elemente aflate în interacţiune., după L. Bertalanffy.

Un sistem material este un ansamblu de părți legate într-un anumit fel între ele, ceea ce conferă caracterul unitar ansamblului după W. Beier.

Un sistem material este un complex de elemente în interacțiune reciprocă, după B.A. Starostin.

Un sistem material este un ansamblu de obiecte, a căror interacțiune duce la apariția unor proprietăți pe care nu le au părțile constitutive luate separat.

Diferitele forme ale materiei ni se prezintă ca ansambluri, sisteme de obiecte și procese interdependente și în interacțiune, care constituie formațiuni integrate, integrale (integrative).

Atomul este un sistem material închegat (integral), format din diferite părți (electroni, nucleoni, mezoni) legate între ele așa fel încît se realizează un întreg, un sistem unitar, integrativ, care-i asigură o anumită comportare specifică, o anumită determinare calitativă.

Molecula, alcătuită din doi sau mai mulți atomi din aceeași specie sau din specii diferite, reprezintă un sistem integral (integrativ) cu proprietăți specifice, noi. De la moleculă ca sistem integral se ajunge la macromolecule, la celula vie, la organismul viu, care constituie un sistem integral și mai complex, cu proprietăți și comportări calitative specifice.

Nu orice ansamblu de obiecte este și un sistem integral; există ansambluri de obiecte, formate întîmplător, care nu se comportă ca un întreg și care nu au o integralitate, o comportare specifică.

O grămadă de pietre sau de nisip este un ansamblu de obiecte materiale, dar nu este un sistem integrativ pentru că lipsește interacțiunea care să determine caracterul unitar, închegat, al ansamblului. Un ansamblu format din cîteva molecule identice nu este un sistem integrativ, deși molecula ca atare este un sistem integrativ. Grămada de pietre, de nisip, cîteva molecule identice, etc., reprezintă sisteme sumative pentru că nu apar, ca rezultat al interacțiunii, nici un fel de proprietăți noi, specifice.

Un ansamblu format dintr-un număr foarte mare (dar finit) de molecule identice în interacțiune, este un sistem integral, numit sistem termodinamic. Acest sistem material prezintă proprietăți noi, integrative, ca temperatura, presiunea, etc., pe care moleculele izolate nu le aveau.

Legătura dintre părțile unui sistem sumativ este slabă, pentru că sistemul s-a format întîmplător, sub acțiunea unor cauze externe. Sistemele integrale sînt caracterizate prin legături puternice între părțile componente, pentru că ele s-au format sub influența determinantă a unor interacțiuni cu caracter legic.

Într-un sistem integral, nu numai ansamblul este determinat calitativ de către părțile lui componente, ci și părțile ansamblului sînt supuse unei acțiuni din partea întregului, dată fiind legătura lor dialectică. Se știe, de exemplu, că în stare liberă neutronul este o particulă instabilă, dezintegrîndu-se într-un proton, un electron și un neutrino. În nucleul atomic, ca sistem integrativ, neutronul are o altă comportare, net diferită de cea a neutronului liber. Comportarea unui atom este diferită de aceea a aceluiași atom, ca parte dintr-o moleculă.

Fiecare sistem integral are o anumită structură. Părțile sistemului reprezintă *compoziția lui* materială, iar modul așezării, interdependenței interacțiunii, lăuntrice a părților sistemului, formează *structura* lui. Compoziția și structura unui sistem integrativ sînt caracteristici fundamentale.

Există, însă, sisteme mai complexe sau mai simple, sisteme cu o independență relativ mare și sisteme cu o autonomie mai mică față de exterior, ca referențial. De exemplu un neutron reprezintă un sistem cu

o compoziție și o structură proprie, un sistem integral, cu o independență relativ mică. O moleculă ca sistem integral superior, formată din sisteme integrale subordonate (subsisteme) ca atom , ioni sau radicali are o independență relativ mare. Într-un organism viu diferite organe reprezintă niște sisteme care sînt însă subordonate sistemului superior pe care-l reprezintă organismul în ansamblul lui.

Întreaga realitate este alcătuită dintr-un șir de sisteme integrale între care există o legătură genetică, unele derivă din altele sau au o origine comună.

Pentru această mulțime de sisteme se evidențiază o anumită ierarhizare — ceea ce este parte într-un sistem constituie, la rîndul său, un sistem în raport cu părțile ei componente. Un sistem este format dintr-o mulțime de subsisteme, fiecare subsistem constituind un sistem pentru subsistemele constitutive, ș.a.m.d.

După cum am văzut termenul *sistem integral* caracterizează un ansamblu de elemente, legate între ele în mod organic, în așa fel încît se comportă ca un tot unitar, ca un întreg. Într-un astfel de sistem, elementele componente își pierd determinarea calitativă proprie și se integrează în părți ale întregului pe care îl formează. O moleculă de NaCl, de exemplu, are o determinare calitativă caracteristică. Această moleculă formată din atomi (ioni) de Na și Cl, care ca sisteme (subsisteme) integrale au determinări calitative proprii, se deosebește, calitativ, de părțile sale componente.

Contradicția dintre faptul că din punct de vedere cantitativ întregul este identic cu suma părților componente, iar sub aspect calitativ el se deosebește fundamental de acesta, a făcut dificilă înțelegerea naturii determinării calitative a întregului.

Analiza raportului dintre parte și întreg arată că întregul nu conține nimic în plus față de părți. Ceea ce intervine ca factor nou este o anumită organizare a părților, care se concretizează într-o structură specifică unității nou formate.

Fr. Engels susținea că „*interacțiunea este adevărata cauză finală a lucrurilor și că dincolo de interacție nu există nimic*".

Realizarea unei noi structuri este mișcarea de la o structură la alta, o restructurare, o nouă interacție a părților în cadrul întregului nou realizat. Existența materiei este veșnică, absolută. Relativă și temporară este doar structura concretă a sistemelor materiale.

Sistemele materiale se deosebesc între ele, nu atît prin ceea ce conțin, cît prin modul cum este organizat acest conținut în cadrul lor. Ceea ce apare ca nou în întregul „ molecula de NaCl" este interacțiunea dintre atomii de Na și Cl.

Raportul parte-întreg poate fi prezentat astfel :
întregul = părțile + ceva (determinarea calitativă a întregului dată de interacția părților)

Karl Marx sublinia că însușirile lucrurilor se manifestă în interacțiunile realizate de acestea. Obiectele lumii materiale au foarte multe însușiri, însă majoritatea lor nu se manifestă, ci rămîn în stare latentă, ca posibilități. Dintre aceste însușiri se manifestă, se realizează, unele sau altele, în funcție de condițiile în care are loc interacția dintre obiecte (de exemplu, dualitatea undă-corpuscul a fotonului sau a electronului).

Părțile conțin, deci, ca posibilități, însușirile întregului, însă ele nu se manifestă decît atunci cînd se realizează structura specifică a acestuia.

Sigur, în analiza determinării calitative a oricărui întreg, trebuie luate în considerație nu numai interacțiunile dintre părțile sale ci și interacțiunile pe care el, ca întreg, le realizează cu sistemele înconjurătoare și față de care se manifestă însușirile sale specifice.

— Clasificarea sitemelor materiale. Categorii de sisteme.

L. Bertalanffy, care a elaborat teoria sistemelor deschise, împarte sistemele în *sisteme închise*, dacă ele nu realizează schimb de substanță cu exteriorul și *sisteme deschise*, dacă ele fac schimb permanent de substanță și energie cu alte sisteme. Sistemele termodinamice clasice sînt sisteme închise, în timp ce organismul viu este un sistem deschis, care își menține constanța în condițiile variației permanente a substanțelor și energiei care-l formează.

Hall și Fagen deosebesc următoarele tipuri de sisteme integrale: *sisteme adaptative*, al căror specific constă în posibilitatea de a interacționa cu mediul, în direcția cea mai favorabilă; *sisteme stabile*, sisteme care tind să se mențină între limite determinate, indiferent de condițiile exterioare; *sisteme cu conexiune inversă*; *sisteme artificiale.*

V.I. Kremeanski clasifică sistemele în funcție de natura legăturii dintre componente și distinge: *sisteme neorganizate*, sau agregate haotice, unde interdependențele componentelor sînt monotone și simple; *sisteme organizate*, caracterizate prin interdependențe ordonate mai variate și mai profunde între componente.

V.N. Sadovski distinge: *sisteme cu o dependență a componentelor*, în care desprinderea unui singur constituent duce la desființarea întregului sistem; *sisteme în care modificarea unui element determină modificarea altora și a întregului sistem*; *sisteme în care conexiunea dintre componente este cea care asigură dezvoltarea lui ca întreg.*

V. Săhleanu clasifică sistemele integrale după:

a) *numărul fazelor*, în sisteme *omogene* sau *eterogene*; b) *numărul componentelor*, în *monofazice*, *bifazice*, etc.; c) *caracterul interacțiunii cu mediul*, în: *sisteme deschise* (schimb de masă și substanță); *sisteme închise* (schimb energetic); *sisteme închise izolate* (nu există schimb); *sisteme izolate adiabatic* (nu există schimb termic); *sisteme termostate* (în care au loc transformări izoterme); *sisteme termodinamice.*

V.G. Afanasiev arată că punerea în evidență a tipurilor de integralități, pe baza unor trăsături generale ale componentelor, ale structurii și a altor caractere, permite atît modelarea în sisteme mecano-fizico-chimice a anumitor caracteristici ale întregului, organic, viu, ale activității intelectuale a omului și altele, cît și ca bază pentru descoperirea unor noi forme de mișcare a materiei și constituirea unor noi capitole ale științei.

— În toate tipurile de sisteme, cu excepția celor deschise cu autoreglare (de exemplu, sistemele vii) procesele energetice tind spre realizarea unui echilibru termodinamic cu mediul înconjurător. Entropia acestor sisteme crește, tinzînd către valoarea maximă. Tendința de creștere ireversibilă a entropiei se manifestă atît în ceea ce privește starea termodinamică a sistemului cît și în ceea ce privește structura lui, care tinde spre dezorganizare, descompunere. Starea de entropie maximă se realizează pe două planuri: a) prin transformarea în căldură a energiei sistemului, sau uniformizarea termică; b) prin dezorganizarea structurii sistemului

Există însă unele tipuri de sisteme deschise, la care tendinței de creșterea entropiei i se opune o alta, prin mecanisme compensatoare, de scădere a entropiei sistemului. Aceste sisteme, „absorb" energie și substanță din mediul exterior, compensînd astfel pierderile. Astfel de sisteme reprezintă niște *„insule anti-entropice"*, într-o lume în care totul se desfășoară astfel încît entropia să devină maximă corespunzătoare stării celei mai probabile a sistemelor respective. Aceste sisteme rămîn relativ constante în condițiile variației continue a substanței și energiei care le compun, precum și ale variațiilor continue ale mediului cu care se află în interacție. Ele își conservă structura și integralitatea prin organizare și autoreglare a funcțiilor, a interacțiilor interne și externe. În această categorie, în afara sistemelor biologice și a celor create de om, trebuiesc considerate și procesele, la scara universului, pentru care există o tendință de scădere a entropiei și care, probabil, au loc în alte regiuni ale universului, fără de care s-ar realiza acea stare de „moarte termică".

— Plecînd de la concluzia că realitatea obiectivă (natura) este formată dintr-un șir de sisteme integrale (forme materiale în mișcare) legate genetic și ierarhic unele de altele, materialismul dialectic ia în considerație existența unor sisteme (forme) fundamentale, nodale, cărora le sînt subordonate alte forme ale materiei.

Reținem ca forme fundamentale ale materiei în mișcare:

1. *Forma subatomic-fizică*, cu particulele elementare și nucleele atomice ca sisteme integrale principale; 2. *Forma chimică*, cu atomii ca sisteme integrale principale; 3. *Forma molecular-fizică*, cu molecule și stări de agregare ale substanței ca sisteme integrale de bază;

4. *Forma geologică*, cu minerale și roci ca sisteme integrale fundamentale;

5. *Forma biologică*, cu proteine și acizi nucleici la un nivel, și la un alt nivel celula, organismele vii, ca sisteme integrale;

6. Forma superioară de mișcare a materiei, *gîndirea*, cu creerul uman ca sistem integral;

7. *Forma socială* de mișcare, cu relațiile dintre oameni ca sisteme integrale fundamentale.

Particulele elementare, nucleele atomice, moleculele, rocile, proteinele și unitățile organizate vii, creerul, reprezintă sisteme integrale naturale, fundamentale, produse ale evoluției natural-istorice. În afara acestor sisteme integrale, există și sisteme integrale artificiale produse de om, reprezentate prin diferite feluri de unelte de producție, de la cele mai simple pînă la cele mai complexe (dispozitivele cibernetice).

Legătura genetică între formele de mișcare, considerate ca fundamentale, implică și un raport ierarhic de subordonare între ele. Forma chimică de exemplu, este, prin conținutul ei superioară formei subatomice; forma biologică de mișcare se află pe o treaptă mai înaltă decît forma chimică, etc. Forma mai complexă, superioară, a materiei constituie un rezultat al interacțiunii între obiecte, cărora le este proprie o formă inferioară de mișcare. Un atom cuprinde electronii și nucleul care constituie substratul material al unei forme de mișcare mai simplă, forma subatomică de mișcare. În cadrul atomului ca substrat material al unei forme mai complexe de mișcare (a formei chimice), forma subatomică de mișcare, este negată dialectic, fiind subordonată unui sistem integral superior. Formele materiale mai complexe se deosebesc de formele mai simple printr-o inte-

racție nouă, calitativ superioară, care se stabilește între sisteme integrale mai simple, ca părți componente ale noului sistem integral, superior.

Dacă avem sau nu de a face cu o formă calitativ deosebită de mișcare, depinde de faptul dacă există sau nu un tip deosebit de interacție; concluzie metodologică importantă.

Fiecărei forme a materiei îi corespunde atît un anumit tip de sistem integral, precum și un anumit tip de interacție în cadrul acestui sistem. Un nou tip de interacție înseamnă o formă nouă a materiei în mișcare.

Nici o clasificare a formelor de existență ale materiei nu poate epuiza toate formele existente. Orice clasificare ia în considerație numai un număr de forme principale ale materiei, pe care le sistematizează după diferite criterii: genetic, structural, izomorfist, etc.

În clasificarea științelor este greșit a presupune existența unor forme absolut simple a materiei în mișcare, de la care să înceapă o clasificare. În caz contrar se contrazice flagrant principiul materialist dialectic despre infinitatea materiei și deci a inepuizabilității formelor ei.

O clasificare, pe baza concluziilor științei moderne, se poate face plecînd de la o anumită formă a materiei care, la momentul respectiv, se prezintă ca formă relativ cea mai simplă, cea mai elementară. În etapa actuală se consideră cea mai simplă formă a materiei forma subatomică sub denumirea de particule elementare.

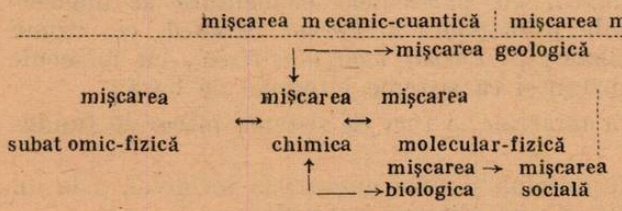


Fig. 1

Sublinierea existenței formelor, așa-zis fundamentale de mișcare a materiei nu exclude, ci presupune, existența unor alte forme de mișcare mai mult sau mai puțin cuprinzătoare. Fiecare formă „principală" de mișcare se subîmparte într-un șir întreg de subtipuri în funcție de natura părților și de interacțiunile lor. Așa de exemplu în limitele formei fizice de mișcare deosebim forma gravifică de mișcare, forma electromagnetică de mișcare etc.

Prin tabloul din fig. 1 se realizează o clasificare a formelor principale de interacțiune, caracteristice pentru sistemele integrale, considerate fundamentale. În tablou săgețile arată trecerea unei forme de mișcare în alta, ca rezultat al modificării structurii sistemului integral resectiv, și al interacțiunii în cadrul acestuia. Săgețile duble indică întrepătrunderea formelor de mișcare, posibilitatea trecerii unei forme de mișcare în alta, atît de la inferior la superior cît și invers.

O astfel de clasificare poate da un răspuns la întrebările cu ce se ocupă fizica? Ce este fizica?

BIBLIOGRAFIE

1. Dialectica metodelor în cercetarea științifică vol.I (pg.15—31, 182—189) Ed. Științif. 1966
2. Esența vieții (pg. 13—30 *I Drăghici* Ed. Științif. 1972
3. Biofizică (pg. 99—118) *V. Săhleanu* Ed. Did. Ped. 1966

MECANISMUL DESCĂRCĂRILOR ELECTRICE ÎN GAZE

Prof. *ION BRÎNZAN*, Petrila

Imaginea completă a mecanismului descărcărilor în gaze a fost dată pentru prima dată de I.S. Townsend. El presupune că intensitatea inițială a curentului de descărcare este atît de mică, încît este posibilă neglijarea cîmpului electric, produs de prezența sarcinii spațiale. Teoria propusă de Townsend privind mecanismul descărcării în gaze include trei coeficienți ce caracterizează procesul de ionizare a gazului de către electroni și ionii pozitivi. Astfel, se notează cu α numărul de ioni, formați în urma deplasării de la catod la anod a unui electron pe distanța de 1 cm; prin β — numărul de electroni, formați de un ion pozitiv pe distanța de 1 cm. Acești coeficienți depind de natura gazului, de presiune și de variația pe unitate de lungime a potențialului cîmpului electric. Un al treilea coeficient γ indică numărul de electroni ce părăsesc catodul în urma fiecărui ion pozitiv ce ajunge pe suprafața catodului.

Totalitatea proceselor, cu excepția emisiei termice și a autoemisiei de pe catod sînt cunoscute sub numele de procese „γ".

Mecanismul descărcării are următoarea evoluție: suprafața catodului emite electroni (1 cm^2, emite n_0 electroni, în timp de 1 s) se obține un curent $i_0 = Sn_0e$, unde S este suprafața activă a catodului.

Fiecare din electronii emiși de catod vor ioniza pe parcurs (dacă energia lor este suficientă) un număr de atomi, rezultînd ioni pozitivi și electroni. Astfel, numărul electronilor va crește necontenit, formîndu-se o avalanșă de electroni.

Ionii pozitivi ce se deplasează în direcție opusă formează o avalanșă de ioni pozitivi.

Pentru a stabili legea formării avalanșei să admitem un sistem de electrozi paraleli (fig. 1) și să examinăm ionizarea în stratul dx.

În unitatea de timp, prin acest strat vor trece n electroni care pe parcursul dx vor produce $\alpha\, dx$ ionizări. În urma acestora, numărul electronilor va crește cu: $dn = n\alpha dx$ (1).

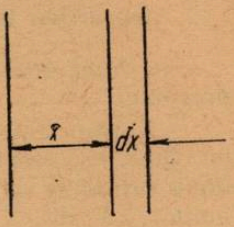


Fig. 1

$$\frac{dn}{n} = \alpha dx \qquad (2)$$

Integrînd relația (2) obținem:

$$\int_{n_0}^{n} \frac{dn}{n} = \alpha \int dx;\ \ln n \Big|_{n_0}^{n} = \alpha x;\ \ln n - \ln n_0 =$$

$$= \alpha x;\ \ln \frac{n}{n_0} = \alpha x;\ \frac{n}{n_0} = e^{\alpha x};\ n = n_0 e^{\alpha x} \qquad (3)$$

Densitatea de curent se obține din:

$i_0 = S.\ n_0 e$ și $i = S.\ ne$ înlocuind pe n_0 și n în relația (3):

$$i = i_0 e^{\alpha x} \tag{4}$$

Relațiile (3) și (4) sînt valabile pentru cazul cînd cîmpul este uniform. În cazul cînd cîmpul este neuniform :

$$n = n_0 e^{\int_0^x \alpha dx}\ ;\ i = i_0 e^{\int_0^x \alpha dx} \tag{5}$$

unde n_0, i_0 reprezintă valorile mărimilor respective înainte de traversarea stratului dx.

Dacă distanța anod-catod este δ, numărul ionizărilor este :

$$n_0 e^{\alpha\delta} - n_0 = n_0\ (e^{\alpha\delta} - 1) \tag{6}$$

sau, în cazul unui cîmp neuniform :

$$n_0\ (e^{\int_0^\delta \alpha dx} - 1) \tag{7}$$

Deoarece ionizarea produsă de ionii pozitivi este extrem de slabă, $\beta = 0$.

Numărul electronilor va crește în urma ciocnirii ionilor pozitivi cu catodul. Dacă notăm cu n_1 numărul electronilor ce părăsesc catodul într-un regim staționar, atunci :

$$n_1 = n_0 + n_1\ \gamma(e^{\alpha\delta} - 1) \tag{8}$$

unde $n_1 \cdot \gamma\ (e^{\alpha\delta} - 1)$ este numărul electronilor eliberați din catod de ionii pozitivi, iar γ este un coeficient de ionizare.

Numărul electronilor ce ajung la anod : $n_a = n_1\ e^{\alpha\delta}$ (9)

Din relațiile (8,9) se obține :

$$n_a = \frac{n_0 e^{\alpha\delta}}{1 - \gamma\ (e^{\alpha\delta} - 1)} \tag{10}$$

densitatea de curent : $i = i_0\ e^{\alpha\delta}/1 - (e^{\alpha\delta} - 1)$ (11)

densitatea totală de curent : $i = i_e + i_p$ (12)

i_e fiind densitatea de curent electronic, iar i_p densitatea de curent protonic.

Notăm concentrația ionilor cu N_p, iar a electronilor cu N_e, vitezele lor fiind v_p, respectiv v_e. Numărul electronilor cuprinși în stratul dintre două suprafețe de 1 cm², aflate la o distanță dx va fi $N_e\ dx$, iar numărul ionilor, $N_p\ dx$.

Prin suprafața frontală a stratului în unitate de timp trec $N_e v_e$ electroni, iar prin cea din spate :

$$N_e v_e + \frac{(N_e v_e)}{dx} dx \text{ electroni.}$$

Diferența : $$-\frac{d(N_e v_e)}{dx} \cdot dx \tag{13}$$

reprezintă creşterea numărului de electroni. Pentru ionii pozitivi avem :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(N_p v_p)\mathrm{d}x \tag{14}$$

Numărul de $N_e v_e$ electroni în stratul $\mathrm{d}x$, vor forma în urma ionizării $\alpha N_e V_e \, \mathrm{d}x$ electroni şi un număr egal de ioni pozitivi. Ionii pozitivi ce străbat suprafaţa frontală a stratului vor forma $\beta N_p v_p \, \mathrm{d}x$ electroni.

În concluzie :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(N_e \mathrm{d}x) = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(N_e v_e)\,\mathrm{d}x + \alpha N_e v_e \mathrm{d}x + \beta N_p v_p . \mathrm{d}x \tag{15}$$

reprezintă variaţia numărului de electroni.

Simplificînd, se obţine pentru electroni :

$$\frac{\mathrm{d}N_e}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(N_e v_e) + \alpha N_e v_e + \beta N_p v_p \tag{16}$$

iar pentru ionii pozitivi :

$$\frac{\mathrm{d}N_p}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(N_p v_p) + \alpha N_e v_e + \beta N_p v_p \tag{17}$$

Densitatea curentului electronic : $i_e = e_0 N_e v_e$ (18)

a celui ionic : $i_p = e_0 N_p v_p$ (19)

densitatea totală : $i = i_e + i_p = e_0 (N_e v_e + N_p v_p)$ (20)

În cazul unei descărcări staţionare $\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = 0\right)$;

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(N_e v_e) + \alpha N_e v_e + \beta N_p v_p = 0 ; \tag{21}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(N_p v_p) + \alpha_e N_e v_e + \beta N_p v_p = 0 ; \tag{22}$$

folosindu-ne de (20) :

$$-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(N_e v_e) + (\alpha - \beta)\, N_e v_e + \beta \frac{i}{e_0} = 0 ; \tag{23}$$

integrînd :

$$N_e v_e + C e^{(\alpha - \beta)x} - \frac{\beta}{\alpha - \beta} \cdot \frac{i}{e_0} \tag{24}$$

sau :

$$i_e = e_0 \, c \, e^{(\alpha - \delta)x} - \frac{\beta}{\alpha - \beta} i. \tag{25}$$

La suprafaţa catodului, curentul electronic este :

$$i_{ec} = i_0 + \gamma i_{pc}. \tag{26}$$

unde γ i_{pc} este curentul produs de ionii pozitivi, iar :

$$i_{ec} + i_{pc} = i \tag{27}$$

de unde : $$i_{ec} = i_0 + \gamma(i - i_{ec}); \tag{28}$$

conform relaţiei (25), pentru $x = 0$, avem :

$$i_{ec} = \frac{i_0 + \gamma_i}{1 + \gamma} = e_{0c} - \frac{\beta}{\alpha - \beta} i, \tag{29}$$

de unde :

$$e_{oc} = \frac{i_o + \gamma \cdot i}{1 + \gamma} + \frac{\beta}{\alpha - \beta} i = \frac{(\alpha - \beta) i_o + (\alpha\gamma + \beta) i}{(1+\gamma)(\alpha - a)}, \tag{30}$$

deci :

$$i_e = \frac{(\alpha - \beta) i_o + (a\gamma + \beta) i}{(1+\gamma)(\alpha - \beta)} e^{(\alpha - \beta)x} - \frac{\beta}{\alpha - \beta} i : \tag{31}$$

pentru $x = \delta$, $i_e = i$ avem :

$$i = i_o \frac{(\alpha - \beta) e^{(\alpha - \beta)\delta}}{(1 + \gamma)\alpha - (\alpha\gamma + \beta) e^{(\alpha - \beta)}} \tag{32}$$

Se consideră că procesul preponderent pe suprafaţa catodului este efectul fotoelectric cauzat de radiaţia atomilor excitaţi în spaţiul descărcării. Se constată, că, în afara celor α ionizări, fiecare electron produce şi θ fotoni. Notăm cu μ coeficientul de absorbţie a radiaţiilor, iar cu g,un coeficient ce depinde de forma electrozilor, cu numărul fotoelectronilor produşi de fiecare foton.

La distanţa x de catod numărul electronilor va fi mic. Din numărul de fotoni produşi de aceştia, ajung pînă la catod :

$$d_z + n_1 e^{\alpha x} g \theta e^{-\mu x} dx \tag{33}$$

fotoni care vor genera η d_z electroni.

Integrînd de la x la δ obţinem numărul total al fotoelectronilor :

$$\eta z = n_1 \frac{g\theta}{\alpha - \mu} [e^{(\alpha - \mu)\delta} - 1] \tag{34}$$

Deci numărul total de electroni ce părăsesc unitatea de suprafaţă a catodului în 1s este :

$$n_1 = n_o + \eta n_1 \frac{g\theta}{\alpha - \mu} [e^{(\alpha - \beta)\delta} - 1] \tag{35},$$

de unde :

$$n_1 = \frac{n_o}{1 - \frac{ng\theta}{\alpha - \mu} [e^{(\alpha - \beta)\delta} - 1]} \tag{36}$$

iar :

$$i = i_o \frac{e^{\alpha\delta}}{1 - \frac{ng\theta}{\alpha - \mu}[e^{(\alpha-\mu)\delta} - 1]} \tag{37}$$

pentru $\frac{ng\theta}{\alpha - \mu} = 1$ obținem formula lui Townsend :

$$i = i_o \frac{e^{\alpha\delta}}{1 - [e^{(\alpha-\mu)\delta} - 1]} \tag{38}$$

Datele măsurătorilor arată că există o diferență netă între teorie și experiență.

Astfel, apare o neconcordanță între timpul desfășurării (în special cînd este vorba de străpungere) calculat, și cel real. Townsend consideră că străpungerea este organic legată de procesele de pe catod.

BIBLIOGRAFIE

E. Bădărău : Gaze ionizate, procese fundamentale.
T. Tauth : Automatica și electronica
Popescu I : Elemente de fizica plasmei și aplicațiile ei.

CONVERSIA INTERNĂ

Asistent *GHEORGHE DIMA**, Pitești

Nucleele atomice pot ajunge într-o stare excitată în reacții, ca urmare a bombardării lor cu particule, sau în urma dezintegrărilor nucleare. Dacă energia de excitare nu întrece energia de legătură a unui nucleon în nucleu, revenirea acestuia într-o stare energetică mai joasă sau în starea fundamentală se face prin emisia de radiație γ. Tranziția nucleului din starea excitată, metastabilă, în starea fundamentală se mai poate face și fără emisia de fotoni γ, și anume prin transmiterea directă a surplusului de energie, electronilor din păturile situate în vecinătatea nucleului. Unul sau mai mulți electroni din păturile respective pot cîștiga un surplus de energie care depășește energia de legătură a acestora în stratul respectiv și ca atare vor fi expulzați din atom. Prin rearanjarea păturilor electronice sînt emise linii ale spectrului de raze X, caracteristic atomului respectiv.

Fenomenul acesta poartă numele de conversie internă a energiei de excitație a nucleului. Procesul de conversie internă ar putea fi interpretat la prima vedere ca un efect fotoelectric intern, în care cuanta emisă de nucleu în urma tranziției radioactive provoacă emisia de electroni din învelișurile atomului. Acest punct de vedere nu este just și contravine datelor experimentale. Emisia de electroni prin conversie internă, spre deosebire de emisia prin foto efect, este însoțită totdeauna de emisia de radiații X — caracteristice. Procesul de conversie internă este un proces suplimentar ce concurează cu tranziția radiativă și nu este condiționat de aceasta. Probabilitatea tranizției prin conversie internă P_e, adăugîndu-se probabilității de tranziție radiativă P_γ, conduce la creșterea probabilității

* Institutul Pedagogic

totale de tranziție, ceea ce are drept consecință micșorarea timpului mediu de viață al stării nucleare excitate.

Timpul mediu de viață va fi dat de relația :

$$\tau = \frac{1}{P_e + P_\gamma} \tag{1}$$

Tranziția prin conversie internă este caracterizată de coeficientul total de conversie α, definit prin raportul :

$$\alpha = \frac{P_e}{P_\gamma} \tag{2}$$

Cu această definiție obținem pentru timpul mediu de viață al stării excitate următoarea expresie :

$$\tau = \frac{1}{P_\gamma (1 + \alpha)} \tag{3}$$

Deoarece electronii de conversie pot fi extrași din diferite pături interne ale atomului și cum probabilitățile de tranziție diferă de la o pătură la alta, definim coeficienții parțiali de conversie pentru fiecare pătură astfel :

$$\alpha_K = \frac{P_e^K}{P_\gamma}, \; \alpha_L = \frac{P_e^L}{P_\gamma}, \; \alpha_M = \frac{P_e^M}{P_\gamma}, \; \ldots . \tag{4}$$

P_e^K, P_e^L, P_e^M, . . .reprezintă probabilitățile de extracție a electronului din păturile K, L,M, . . ., iar P_γ probabilitatea de emisie a unei cuante γ în același interval de timp. Cum $P_e^K > P_e^L > P_e^M$ . . . evident că și $\alpha_K > \alpha_L > \alpha_M$ . . .. Coeficientul total de conversie va fi dat de suma coeficienților parțiali :

$$\alpha = \alpha_K + \alpha_L + \alpha_M + \ldots = \frac{P_e^K + P_e^L + P_e^M + \ldots .}{P_\gamma} = \frac{P_e}{P_\gamma} \tag{5}$$

Valorile coeficientului de conversie depind de energia tranziției precum și de caracteristicile cuantice ale nivelelor energetice nucleare, între care are loc tranziția, ele putînd acoperi intervalul $0, \infty$. Datorită cuantificării stărilor energetice ale nucleului, spectrul energetic al radiației γ emise în urma tranziției radiative este un spectru discret. Și energia electronilor de conversie are valori discrete, ea depinzînd de energia W^*, de excitație a nucleului, precum și de energia de ionizare a păturii electronice în care are loc fenomenul de conversie :

$$\begin{aligned} w_K &= w^* - w_K^i \\ w_L &= w^* - w_L^i \\ w_M &= w^* - w_M^i \end{aligned} \tag{6}$$

w_K, w_L, w_M , . . . , sînt energiile cinetice ale electronilor de conversie ce provin din păturile K,L,M, . . . iar W_k^i, W_L^i, W_M^i, ... energiile de ionizare ale acestor pături. Din relațiile (6) se observă că pentru aceeași valoare a energiei W^*, pusă în libertate de nucleu ca urmare a dezexcitării, energia electronilor de converie depinde de stratul din care sînt extrași.

Cea mai mare probabilitate o are tranziţia prin conversie cu emisia electronilor din pătura K, probabilitatea conversiei scăzînd, la tranziţia spre următoarele pături. Dacă energia de excitaţie a nucleului este mai mică ca energia de ionizare a păturii K, atunci este posibilă numai conversia pe păturile exterioare ale atomului. În schimb dacă energia cedată de nucleu în urma tranziţiei spre starea fundamentală, depăşeşte valoarea 1,022 Mev ($2\ Moc^2$), atunci are loc fenomenul generării de perechi. Un electron din domeniul energiilor negative va fi promovat în domeniul energiilor pozitive, în cîmpul de detecţie apărînd astfel o pereche : electron-pozitron. Fenomenul poartă numele de conversie internă cu generare de perechi. Experimental, electronii de conversie internă pot fi puşi în evidenţă în spectrele de emisie ale izotopilor β radioactivi. Peste spectrul continuu de emisie al substanţei β radioactive se suprapun nişte linii foarte pronunţate

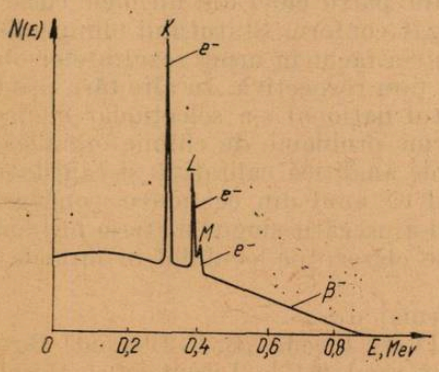


Fig. 1

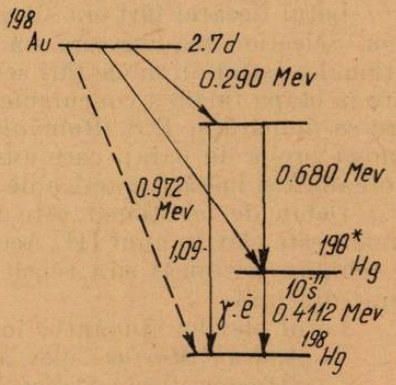


Fig. 2

care se datoresc electronilor de conversie internă. Considerăm ca un exemplu sugestiv în acest sens, spectrul de emisie al izotopului β radioactiv 198 Au reprezentat în fig. 1 şi a cărui schemă de dezintegrare este redată în fig. 2.

Din fig. 1 se poate observa că numărul electronilor extraşi din pătura K este mai mare decît numărul electronilor extraşi din celelalte pături.

Cu ajutorul spectrometrelor β magnetice s-au obţinut determinări riguroase ale energiei şi numărului electronilor emişi prin conversie internă, determinări care au adus contribuţii valoroase la evaluarea energiei şi momentului cantităţii de mişcare a diferitelor nivele energetice ale nucleului. Fenomenul de conversie internă pote fi extins şi la studiul spectrelor γ. Metoda bazată pe acest fenomen permite determinarea exactă a frecvenţei liniilor spectrului γ, precum şi determinarea ordinului de multiplicitate al radiaţiei γ.

Acestea relevă importanţa reală care trebuie acordată acestui fenomen pregnant din fizica nucleară.

BIBLIOGRAFIE

1. *D. Haillday* Introduction à la physique nucléaire, Dunod, Paris (1962)
2. *A.N. Murin.* Fiziceschie osnovi radiohimii, Izd. „Visşaia Scola" Moscova (1971)
3. *G.C. Moisil.* Fizică pentru ingineri vol. II Ed. Tehnică, Bucureşti (1968)

CEA DE A V-a OLIMPIADĂ INTERNAȚIONALĂ DE CHIMIE

Prof. emerit *CORNELIA GHEORGHIU*,* București

În perioada 1 — 10 iulie a.c. a avut loc la Sofia, în R.P. Bulgaria, cea de a V-a Olimpiadă Internațională de chimie a elevilor.

La această competiție au participat șapte țări socialiste și anume :

— R.P. Bulgaria
— R.P. Polonă
— R.P. Ungară
— R.S. Română
— R.S. Cehoslovacă
— R.D. Germană
— U.R.S. Sovietice

Lotul fiecărei țări era format din patru elevi din ultimele clase de liceu. Selecționarea acestora s-a realizat conform Statutului olimpiadelor naționale, astfel, în unele țări selecția s-a făcut în urma rezultatelor obținute în etapa finală a concursului din țara respectivă. În alte țări, printre care se numără și R.S. România, lotul național s-a selecționat în urma a două probe de baraj, care au cuprins probleme de chimie organică și anorganică și lucrări practice de chimie analitică calitativă și cantitativă

Demn de menționat este faptul că unul din cei patru concurenți români este elev în anul III. Acesta și-a pregătit singur materia ultimului an (chimia organică) și a reușit să se claseze pe locul doi în probele de baraj din țară.

Lotul elevilor români a fost format din :

— *Andruh Marius*—elev anul IV la Liceul „B. P. Hașdeu" Buzău
— *Stănescu Dorin-Stelian* — elev anul III la Liceul nr. 1 Dorohoi
— *Drochioiu Gabriel* — elev anul IV Liceul militar Cîmpulung Moldovenesc
— *Istrate Marcel* — elev anul IV Liceul „ Gh. Murgoci" Brăila

Conducătoarea științifică a lotului a fost Profesor universitar doctor docent Constanța Gheorghiu.

În ziua de 1 iulie a.c., la sosirea în Sofia, delegația R.S. Română a fost întîmpinată cu multă căldură de către reprezentanți ai facultății de chimie și a Uniunii centrale a tinerilor tehnicieni.

În după amiaza aceleași zile a avut loc prima ședință a comitetului de organizare cu profesorii delegați, ședință în care s-a hotărît programul lucrărilor olimpiadei.

A 2-a zi, la deschiderea festivă a celei de a V-a Olimpiade Internaționale de chimie, fiecare conducător științific a adresat tradiționalul cuvînt de salut și a urat succes deplin tinerilor concurenți.

Prima probă — teoretică — s-a dat în ziua de 3 iulie a.c. între orele 8,30—13,30. Elevii au avut de rezolvat în timp de 5 ore, șase probleme din domeniul chimiei anorganice și organice. Acestea s-au caracterizat printr-un înalt grad de dificultate (textul problemelor va fi publicat în Revista de fizică și chimie seria B, din luna octombrie 1973).

Cea de a doua probă a avut loc în ziua de 4 iulie a.c. și a constat din trei tipuri diferite de lucrări practice de chimie analitică. Toate aceste lucrări s-au desfășurat în laboratoarele facultății de chimie a Universității

* Inspector școlar, Inspectoratul școlar al municipiului București.

din Sofia, sub directa conducere şi supraveghere a profesorilor, conferenţiarilor şi asistenţilor din cadrul catedrei de chimie analitică.

În ceea ce priveşte conţinutul ştiinţific al tuturor probelor s-a constatat un nivel superior, comparativ cu nivelul celorlalte Olimpiade Internaţionale. Din cele şase probleme teoretice, cinci probleme au necesitat cunoştinţe de matematică şi fizică, în absenţa căora nu se puteau soluţiona în mod corect.

Probele de laborator s-au caracterizat printr-un element nou şi anume un înalt grad de inventivitate: substanţele date spre analiză trebuiau să fie folosite în acelaşi timp şi drept reactivi specifici. Lucrările nu puteau fi executate dacă elevii nu posedau cunoştinţe superioare programei şcolare actuale. Concurenţii noştri, bucurîndu-se de o pregătire prealabilă în laboratoarele de chimie analitică, din cadrul facultăţii de chimie din Bucureşti, au obţinut rezultate foarte bune la aceste lucrări.

La corectarea lucrărilor, care s-a efectuat de către membrii juriului internaţional, s-a constatat că datorită gradului înalt de dificultate al probelor teoretice şi practice, marea majoritate a elevilor au obţinut notări sub 83 de puncte. Aşa se explică de ce s-a acordat un singur premiu I pentru punctajul maxim de 100 de puncte şi un singur premiu II pentru punctajul de 90 de puncte, ambii candidaţi aparţinînd R.P. Polonia.

Din lotul elevilor români, lucrările elevului *Andruh Marius* care s-au caracterizat atît prin soluţii corecte cît şi prin unele ori ginale (problemele 1, 4 şi 5) au întrunit 80 de puncte. Astfel *Andruh Marius* s-a situat. pe locul 5 în clasamentul individual al Olimpiadei şi a obţinut premiul III

Elevul *Drochioiou Gabriel*, lucrînd foarte corect la lucrările practice, dar soluţionînd problemele într-un ritm mult prea lent nu a reuşit să termine rezolvarea acestora în timpul avut la dispoziţie. Totuşi punctajul obţinut în urma mediei rezultate din cele două notări (probe teoretice şi practice) i-a dat posibilitatea să obţină ca şi elevul Andruh Marius, premiul III.

Punctajele acordate celorlalţi doi candidaţi, *Stănescu Dorin-Stelian* şi *Istrate Marcel* le-au asigurat doar diplome de participare.

În concluzie, obţinerea a două premii III din patru candidaţi prezenţi constituie un rezultat bun, dar care în acelaşi timp ne obligă în viitor să lucrăm mai mult şi mai bine cu elevii selecţionaţi.

Lucrările elevilor s-au încheiat cu vizitarea monumentelor istorice din Sofia, Gabrovo, Tomovo, Tîrgovişchtë şi Varna, conform programului stabilit de Comitetul de organizare a celei de a V-a Olimpiade Internaţionale În timpul vizitelor efectuate de elevi pe litoral, juriul internaţional format din profesorii conducători a organizat mese rotunde la care s-au discutat următoarele probleme de interes general:

— Proiectul de statul al Olimpiadei Internaţionale de chimie.

— Organizarea celei de a VI-a Olimpiade Internaţionale de chimie.

— Schimb de experienţă cu privire la Olimpiadele naţionale, în vederea îmbunătăţirii formelor de organizare.

— Analiza subiectelor date spre soluţionare elevilor şi modul de organizare a întregii Olimpiade de la Sofia.

Discuţiile profesorilor conducători au scos în evidenţă dificultăţile problemelor date, dar în acelaşi timp au subliniat că tocmai acestea au asigurat ridicarea la un nivel superior al lucrărilor Olimpiadei Internaţionale de chimie.

Cu prilejul schimbului de experienţă organizat pe tema „Concursurile naţionale de chimie", participanţii au apreciat în mod deosebit caracterul formativ al problemelor date spre soluţionare elevilor în ţara noastră şi faptul că anul acesta lucrările practice în etapa finală s-au efectuat în laboratoarele de cercetare şi uzinele din cadrul Combinatului chimic de la Craiova.

Îmbinarea armonioasă a lucrărilor ştiinţifice a celei de a V-a Olimpiade Internaţionale de chimie, cu un program bogat cultural şi distractiv, au satisfăcut pe deplin dorinţele tuturor participanţilor care vor păstra o frumoasă amintire ţării gazde, Republica Populară Bulgaria.

PENTRU CLASELE SPECIALE DE FIZICĂ

CONTRIBUŢII PRIVIND APROFUNDAREA UNOR TEME DE FIZICĂ LA O CLASĂ SPECIALĂ DE FIZICĂ

Prof. *PETRUŢONI DAMIAN*, Reşiţa

Prin natura lor clasele speciale sînt alcătuite din elevi buni şi în general cu preocupări deosebite pentru obiectul de profil.

Ca profesor la o astfel de clasă (anul III) m-am simţit obligat să tratez temele prevăzute în programă la un nivel superior comparativ cu clasele obişnuite. Cînd spun nivel superior mă refer la explicarea pe cît posibil mai riguroasă a fenomenelor şi deducerea pe cale matematică a legilor şi formulelor fizice.

În ceea ce priveşte deducerea unor legi şi formule, în foarte multe cazuri posibilităţile de tratare sînt limitate de necesitatea utilizării unor calcule matematice (derivate, integrale), care depăşesc nivelul cunoştinţelor matematice ale elevilor la momentul respectiv.

În dorinţa de a folosi cît mai puţin „justificarea" : prin calcule se ajunge la acest rezultat, am reuşit să adîncesc o serie de teme bazîndu-mă numai pe bagajul de cunoştinţe matematice şi fizice posedat de elevi. Pentru ilustrare voi prezenta modul cum am dedus la clasă :

1. Valorile efective ale curentului alternativ.

După cum se ştie un curent alternativ este echivalent cu unul continuu dacă prin acelaşi rezistor, în acelaşi interval de timp, se degajă aceeaşi cantitate de căldură.

În această situaţie intensitatea I_0 a curentului continuu este egală cu intensitatea efectivă I a curentului alternativ.

Notăm cu Q_c cantitatea de căldură degajată de curentul alternativ. şi cu Q_a cantitatea de căldură degajată de curentul alternativ.

Scriem legea lui Joule în ambele situaţii :

$$Q_c = I_0^2 \, Rt; \quad Q_a = R \sum_1^n i_k^2 \Delta t_k$$

Comparînd cele două relaţii se obţine :

$$\frac{\sum_1^n i_k^2 \Delta t_k}{t} = I_0^2$$

Dar conform definiției intensității efective $I_0 = I$.

Pentru a deduce intensitatea efectivă este necesar deci să calculăm expresia :

$$I^2 = \frac{1}{t} \cdot \sum_1^n i_k^2 \Delta t_k$$

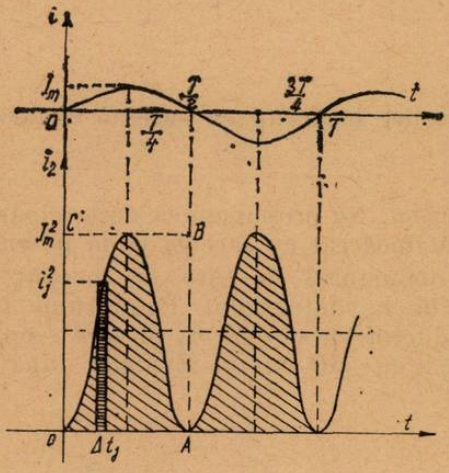
pentru un interval de timp dat ($t = T$, spre exemplu).

Fiind vorba de un curent alternativ sinusoidal,

$$i = I_m \sin \omega t \text{ iar, } i^2 = I_m \sin^2 \omega t = \frac{1}{2} I_m^2 (1 - \cos 2\,\omega t)$$

Ultima relație este tot o funcție sinusoidală cu perioada de două ori mai mică decît cea a funcției $i = f(t)$ și cu valori mai mari sau egale cu zero.

În figura alăturată sînt reprezentate grafic cele două funcții.



Să evidențiem pe grafic suma :

$$\sum_1^n i_k^2 \Delta t_k = i_1^2 \Delta t_1 + i_2^2 \Delta t_2 + \ldots$$

Produsul $i_j^2 \Delta t_j$ se reprezintă printr-un dreptunghi cu baza Δt_j și înălțimea i_j^2. Pentru intervale de timp Δt foarte mici în intervalul de timp considerat ($t = T$), suma este reprezentată pe grafic prin suprafața delimitată de graficul funcției cu axa timpului, din 0 pînă în T (porțiunea hașurată oblic).

Din motive de simetrie aria acestei suprafețe este egală cu aria dreptunghiului OABC. Prin urmare valoarea sumei o putem exprima prin aria acestui dreptunghi.

$$\text{Deci: } \quad \sum_1^n i_k^2 \Delta t_k = \overline{OA} \cdot \overline{OB} = \frac{T}{2} \cdot I_m^2$$

Calculînd pe I^2 pentru intervalul de timp de o perioadă se obține :

$$I^2 = \frac{1}{T}\sum_1^n i_k^2 \Delta t_k = \frac{1}{T}\cdot\frac{T}{2}\cdot I_m^2 = \frac{1}{2}I_m^2$$

de unde :

$$\boxed{I = \frac{1}{2}I_m \approx 0{,}707\, I_m}$$

S-a ajuns deci la rezultatul căutat fără a se depăși nivelul de cunoștințe matematice al elevilor anului III.

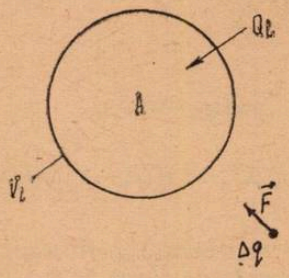
Tensiunea efectivă se deduce simplu ținînd seama de legea lui Ohm pentru o porțiune de circuit.

$$U = I.R = \frac{I_m R}{\sqrt{2}} = \frac{U_m}{\sqrt{2}} \approx 0{,}707\ U_m$$

2. Energia conductorilor încărcați cu sarcină electrică.

I) *Conductor izolat.* Ne propunem să determinăm energia pe care o posedă un conductor încărcat cu sarcina Q, la potențialul V.

Considerăm conductorul A, care la început nu conține sarcină electrică și se află la potențialul Pămîntului ($V = 0$). Dorim să încărcăm acest conductor cu sarcina Q, în care scop aducem sarcină de la infinit în n tranșe a cîte ΔQ sarcini. Evident, după n transporturi $Q = n\Delta Q$.



Să scriem lucrurile mecanice efectuate în acest scop :

$$\Delta L_1 = \Delta q V_1$$
$$\Delta L_2 = \Delta q V_2$$
$$\Delta L_3 = \Delta q V_3$$
$$\ldots\ldots$$
$$\Delta L_n = \Delta q V_n$$

Lucrul mecanic total este egal cu suma lucrurilor mecanice elementare.

$$L = \sum_1^n \Delta L_i = \Delta q \sum_1^n V_i$$

Potențialele V_i variază cu cantități constante pe măsură ce se aduce sarcină pe conductor $\left(\Delta V = \frac{1}{C} \cdot \Delta q\right)$. Mai putem spune că potențialele variază în progresie aritmetică.

$$\frac{V_1 + V_2 + V_3 + \ldots + V_n}{n} = \frac{V_1 + V_n}{2}$$

Rezultă că :

$$\sum_1^n V_i = \frac{1}{2} n V_n \quad (V_1 = 0)$$

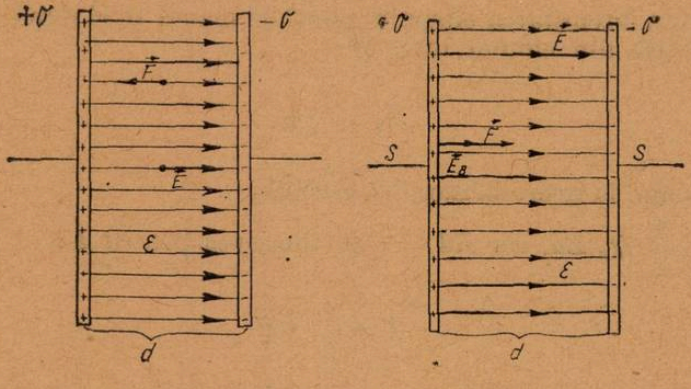
Lucrul mecanic devine : $L = \Delta q \frac{1}{2} n V_n = \frac{1}{2} QV$

Întrucît s-a efectuat un lucru mecanic împotriva forțelor cîmpului, conductorul încărcat posedă o energie potențială $W = L$.

$$\boxed{W = \frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C}}$$

Relațiile obținute dau energia conductorului încărcat.

II.) *Energia unui condensator plan încărcat.* Voi prezenta două metode care duc la același rezultat.



a) Presupunem că la început pe cele două armături ale condensatorului nu se găsește sarcină electrică, iar încărcarea o facem ducînd sarcină de pe o armătură pe cealaltă. Cu fiecare transport sarcina crește cu Δq, iar tensiunea cu ΔU.

Să scriem lucrurile mecanice:

$$\Delta L_1 = \Delta q \,.\, U_1$$
$$\Delta L_2 = \Delta q \,.\, U_2$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$\Delta\, L_n = \Delta q \,.\, U_n$$

Lucrul mecanic total este:

$$L = \sum_1^n L_i = q(U_1 + U_2 + \ldots\ldots U_n) = q \sum_1^n U_i.$$

Conform celor discutate anterior:

$$\sum_1^n U_i = \frac{n}{2}(U_1 + U_2) = \frac{n}{2} U$$

Deci:

$$W = \frac{1}{2} QU.$$

b) Presupunem condensatorul încărcat cu sarcina Q. Dacă se lasă liberă armătura A, sub acţiunea cîmpului creat de sarcina de pe planul B, planul A se va deplasa spre B şi se va suprapune peste acesta, iar sarcinile se vor anihila. În acest caz întreaga energie a condensatorului, W, s-a transformat în lucru mecanic L.

Să calculăm acest lucru mecanic.

Deoarece cîmpul electric între armături este omogen şi nu depinde de distanţa dintre armături $\left(E = \frac{\sigma}{2\varepsilon}\right)$, putem scrie:

$$L = Fd = Q_A E_B d$$

unde E_B este intensitatea cîmpului creat de planul B, şi după cum se ştie este jumătate din cîmpul total E:

$$E_B = \frac{1}{2} E.$$

Înlocuim în expresia lucrului mecanic

$L = \frac{1}{2}\, Q_A\, Ed$, dar $Ed = U$ şi vom avea pentru L:

$$L = \frac{1}{2}\, QU$$

Cum lucrul mecanic efectuat de forţele cîmpului se datorează energiei condensatorului putem scrie:

$$W = \frac{1}{2} QU^2 = \frac{1}{2} CU^1 = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C}$$

După cum s-a văzut demonstraţiile sînt simple, nu necesită cunoştinţe de matematici superioare şi ca atare se pot face cu elevii la clasă.

Pe baza raţionamentelor de mai sus se poate deduce forţa cu care se atrag cele două armături ale condensatorului.

Presupunem că pe armătura de suprafaţă S distribuţia de sarcină este σ. Forţa este :

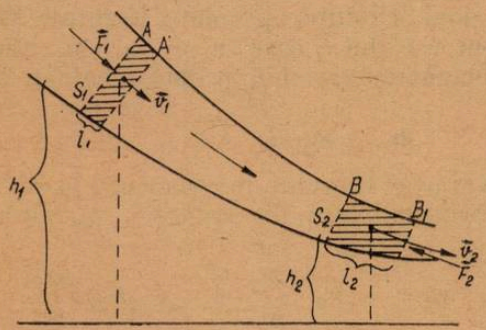
$$F = Q_A \cdot E_B \text{ unde } Q_A = \sigma S, \text{ iar } E_B = \frac{\sigma}{2\varepsilon}$$

După înlocuire se obţine :

$$\boxed{F = \frac{1}{2} \frac{S\sigma^2}{\varepsilon}}$$

3. Deducerea ecuaţiei lui Bernoulli.

Considerăm un fluid ideal (incompresibil şi fără vîscozitate) de densitate ρ în curgere staţionară printr-o conductă. (figura).



Din tubul de curent delimităm o porţiune de fluid care la momentul iniţial este situat între suprafeţele A şi B, iar după un interval scurt de timp fluidul va ocupa poziţia A'B'.

Energia mecanică a porţiunii de fluid considerate, la momentul iniţial, este :

$$W_1 = mgh_1 + m\frac{V_1^2}{2} + W_{A'B}, \text{ iar după intervalul de timp considerat:}$$

$$W_2 = mgh_2 + m\frac{V_2^2}{2} + W_{A'B}$$

unde cu m am notat masa de fluid între AA' şi BB', iar cu $W_{A'B}$ energia totală a porţiunii de fluid dintre A'B, care este constantă.

Variaţia energiei fluidului la trecerea lui din poziţia AB în poziţia A'B' va fi :

$$\Delta W = W_2 - W_1 = mgh_2 + m\frac{V_2^2}{2} - mgh_1 - m\frac{V_1^2}{2}$$

Deplasarea fluidului s-a produs sub acţiunea forţelor F_1 ce acţionează pe faţa A de arie S_1, şi F_2 de sens contrar cu F_1, ce acţionează pe faţa B de arie S_2. Lucrul mecanic produs este :

$$\Delta L = F_1 l_1 - F_2 l_2 = p_1 S_1 l_1 - p_2 S_2 l_2 = p_1 V - p_2 V$$

Cum variaţia energiei este egală cu lucrul mecanic, putem scrie :

$$(p_1 - p_2)\, V = mgh_2 - mgh_1 + \frac{V_2^2}{2} - \frac{V_1^2}{2}$$

$$p_1 + \rho \frac{V_1^2}{2} + \rho g h_1 = p_2 + \rho \frac{V_2^2}{2} + \rho g h_2$$

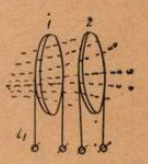
sau :

$$p + \rho \frac{V^2}{2} + \rho g h = \text{constant}$$

S-a ajuns la ecuaţia căutată.

4. Inductanţa mutuală.

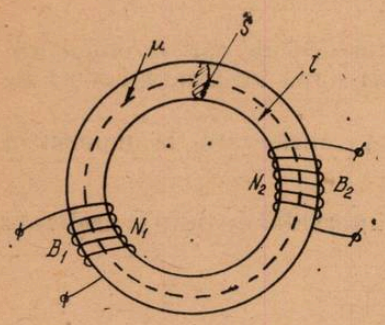
Presupunem două circuite apropiate (figura). Primul circuit este parcurs de un curent variabil i_1 care va produce în circuitul al doilea un flux magnetic variabil, proporţional cu acest curent.



$$\Phi_2 = K_{21}\, i_1$$

Ca urmare a variaţiei fluxului, în circuitul 2 va lua naştere o tensiune electromotoare de inducţie, e_2, dată de relaţia :

$$e_2 = -N_2 \frac{\Delta \Phi_2}{\Delta t} = -N_2 K_{21} \frac{\Delta i_1}{\Delta t}$$



Notăm $N_2\, K_{21} = M_{21}$ şi deci :

$$e_2 = -M_{21} \frac{\Delta i_1}{\Delta t}$$

Coeficientul M_{21} se numeşte inductanţa mutuală a circuitelor 2 şi 1.

Fără a modifica circuitele să considerăm că al doilea este parcurs de curentul variabil i_2. Repetînd raţionamentul, se deduce pentru tensiunea electromotoare e_1 ce ia naştere în circuitul (1) :

$$e_1 = -M_{12} \frac{\Delta i_2}{\Delta t}$$

unde M_{12} este inductanţa mutulă a circuitelor 1 şi 2.

În cele ce urmează se va demonstra că $M_{21} = M_{12}$. Pentru aceasta presupunem un cuplaj strîns şi anume două bobine pe un inel feromagnetic (figura).

BIBLIOTECA „ASTRA"
SIBIU

Un curent variabil i_1 prin bobina B_1 va da naştere la un flux magnetic variabil Φ_1, acelaşi prin ambele bobine.

Pe baza legii circuitului magnetic putem scrie :

$$\Phi_1 = \frac{N_1 i_1}{R_m}$$

unde R_m este reluctanţa circuitului magnetic.

În bobina a doua se va induce o tensiune electromotoare :

$$e_2 = - N_2 \frac{\Delta\Phi_1}{\Delta t} = - \frac{N_1 \cdot N_2}{R_m} \frac{\Delta i_1}{\Delta t}$$

$$\frac{N_1 \cdot N_2}{R_m} = M_{21} \text{ (inductanţa mutuală)} \qquad (1)$$

Deci : $$e_2 = - M_{21} \frac{\Delta i_1}{\Delta t}$$

Presupunem acum că bobina a doua este parcursă de curentul variabil i_2. În acest caz prin cele două bobine va trece fluxul variabil $\Phi_2 = N_2 \cdot i_2 : R_m$ (Reluctanţa circuitului nu s-a modificat)

În bobina B_1 se va induce o tensiune electromotoare :

$$e_1 = - N_1 \frac{\Delta\Phi_2}{\Delta t} = - \frac{N_1 \cdot N_2}{R_m} \frac{\Delta i_2}{\Delta t}$$

Notăm ca mai sus $N_1 \cdot N_2 : R_m = M_{12}$ (2)

şi se obţine :

$$e_1 = - M_{12} \frac{\Delta i_2}{\Delta t}$$

Comparînd cele două notaţii se vede că $M_{12} = M_{21} = M$, ceea ce ne-am propus să demonstrăm.

Între inductanţele celor două circuite L_1 şi L_2, şi inductanţa mutuală există relaţia :

$$M = \sqrt{L_1 \cdot L_2}$$

La această relaţie se ajunge astfel :

Presupunînd circuitul omogen şi ţinînd seama de notaţiile de mai înainte avem :

$$M = \frac{N_1 \cdot N_2}{R_m} = \mu \frac{N_1 \cdot N_2}{l} S$$

care se mai poate scrie :

$$M = \sqrt{\mu^2 \frac{N_1^2 \cdot N_2^2}{l^2} S^2} = \sqrt{\mu \frac{N_1^2}{l} S \cdot \mu \frac{N_2^2}{l} S}$$

Cum : $\mu \frac{N_1^2}{l} S = L_1$ şi $\mu \frac{N_2^2}{l} \cdot S = L_2$

se obţine : $M = \sqrt{L_1 \cdot L_2}$

DIN VIAȚA SOCIETĂȚII

Societatea de științe fizice și chimice, în colaborare cu S.S.F.C.—filiala Satu-Mare—Inspectoratul școlar județean, și cu Casa corpului didactic, a organizat la Satu-Mare în ziua 7 octombrie, a. c. consfătuirea pe țară a profesorilor de fizică și chimie pe tema: "Rolul activităților experimentale în condițiile modernizării predării fizicii și chimiei. Lucrări de laborator și posibilități locale de a confecționa material didactic". În cadrul consfătuirii—la care au participat 130 de cadre didactice universitare și cercetători din învățământul superior și din institute de cercetare, profesori de specialitate din învățământul liceal, profesional și general-au fost prezentate peste 40 comunicări, urmate de fructuoase dezbateri. Cu acest prilej a fost inaugurată și o expoziție cu material didactic realizată de profesorii și elevii sătmăreni la cercurile de fizică și chimie.

Într-o atmosferă de puternică însuflețire, participanții la consfătuire au adresat în încheiere o telegramă C.C. al P.C.R., tovarășului Nicolae Ceaușescu, în care exprimă hotărîrea fermă a cadrelor didactice de fizică și chimie, a tuturor lucrătorilor școlii de a munci și milita cu pasiune și înaltă responsabilitate patriotică în spiritul indicațiilor hotărîrii partidului din 18 1-9 iunie a. c. privind modernizarea și perfecționarea învățământului.

c. 3288

Index 43459

Lei 3.